



**ZULEICA ANDREIA  
LOPES MOREIRA**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DA  
PASTA DO  
PAPEL VIA GEOPOLIMERIZAÇÃO**





**ZULEICA ANDREIA  
LOPES MOREIRA**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DA  
PASTA DO  
PAPEL VIA GEOPOLIMERIZAÇÃO**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais realizada sob a orientação científica Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Bolseiro de pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



## **o júri**

presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade  
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa  
Professora Associada do Departamento de Engenharia Civil da Universidade  
de Aveiro

Doutor Rui Miguel Teixeira Novais (Orientador)  
Bolseiro de Pós-Doutoramento, Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Ao grupo The Navigator Company pelos resíduos fornecidos necessários para a elaboração deste trabalho, à Universidade de Aveiro, ao departamento de Engenharia de Materiais e a sua equipa técnica pela assistência dada durante a parte experimental.

Ao Prof. Doutor João Labrincha e ao Doutor Rui Novais, pelos conhecimentos transmitidos e tempo disponibilizado.

A todos os meus familiares e amigos próximos, pelo apoio, conselhos, motivação e carinho demonstrado ao longo desta etapa importante da minha vida.

Por fim, mas não menos importantes, gostaria de fazer um agradecimento muito especial aos meus colegas do laboratório 9.2.7, pela ajuda, pelos momentos agradáveis e por todo o apoio demonstrado durante a elaboração deste estudo.





**palavras-chave**

Geopolímeros, activação alcalina, cinzas volantes de queima de biomassa, dregs, efluente alcalino.

**resumo**

A quantidade de resíduos produzidos atualmente tem obrigado muitas indústrias a procurarem alternativas de escoamento dos mesmos. O grupo The Navigator Company desenvolveu uma parceria com a Universidade de Aveiro com o objetivo de estudar a viabilidade de valorização de alguns resíduos gerados através da geopolimerização.

A geopolimerização tem-se mostrado uma técnica promissora e sustentável de substituição do cimento Portland. A utilização desta técnica mitiga um dos grandes problemas associados à produção do cimento Portland, as elevadas emissões de CO<sub>2</sub>.

O trabalho pretende avaliar a possibilidade de incorporar diferentes resíduos provenientes da produção da pasta de papel, nomeadamente um efluente alcalino, cinzas volantes provenientes da queima da biomassa e dregs, na produção destes ligantes alternativos (geopolímeros). Pretende-se também avaliar qual a influência desta incorporação nas propriedades dos geopolímeros produzidos.

Numa primeira fase procedeu-se à caracterização das matérias-primas utilizadas (metacaulino e os resíduos supracitados) para a produção dos geopolímeros. Na fase seguinte foram definidas as formulações a preparar, bem como os parâmetros a avaliar. Os geopolímeros foram caracterizados no estado fresco (calorimetria) e após endurecimento (resistência à compressão, densidade aparente, densidade absoluta e absorção de água).

Os resultados demonstram a possibilidade de se utilizarem cinzas volantes, sem tratamento prévio, em percentagens expressivas (até 75% em massa) como fontes de sílica e alumina reativa. A utilização de efluente alcalino como substituto parcial do ativador alcalino comercial é também possível, contudo este resíduo e a sua utilização deverá ser alvo de um estudo mais aprofundado que valide os resultados preliminares aqui reportados. A incorporação de dregs, como aditivo fino, parece também bastante promissora. Salienta-se uma das formulações produzidas na qual foi incorporada 75% de cinzas volantes (substituto do metacaulino) 12,5% de efluente (substituto do hidróxido de sódio) e 12,5% de dregs (como aditivo), tendo-se obtido resistência à compressão superior a 8 MPa.



**Keywords**

Geopolymers, alkaline activation, biomass fly ash, dregs, alkaline effluent.

**Abstract**

The amount of waste produced nowadays has forced many industries to look for alternatives to dispose of their waste. The Navigator Company group has developed a partnership with the University of Aveiro to study the feasibility of recovering its waste through geopolymerization.

Geopolymerization has proven to be a promising and sustainable replacing technique of Portland cement. The use of this technique mitigates one of the major problems associated with the production of Portland cement, the high CO<sub>2</sub> emissions.

The work aimed to evaluate the possibility of incorporating different residues from paper pulp production, namely an alkaline effluent, fly ash from biomass burning and dregs, in the production of this alternative binder (geopolymer). It is also intended to evaluate the influence of this incorporation on the properties of the produced geopolymers.

In a first phase, the raw materials used (metakaolin and the abovementioned residues) were characterized for the production of the geopolymers. In the following phase, the formulations to be prepared were defined, as well as the parameters to be evaluated. The geopolymers were characterized in the fresh state (calorimetry) and after hardening (compressive strength, bulk density, absolute density and water absorption).

The results demonstrate the possibility of using fly ash, without pretreatment, in expressive percentages (up to 75% by mass) as sources of silica and reactive alumina. The use of alkaline effluent as a partial substitute of the commercial alkaline activator is also possible, however this residue and its use should be the subject of a more in-depth study that validates the preliminary results reported here. The incorporation of dregs, as an additive to the formulations, also seems quite promising. It should be noted that one of the formulations produced, in which 75% of fly ash (metakaolin substitute) 12.5% of effluent (sodium hydroxide substitute) and 12.5% of dregs (as additive) was incorporated, obtained a compressive strength of more than 8 MPa.



# Índice

Índice de figuras .....	iv
Índice de tabelas.....	vi
1 Enquadramento .....	1
2 Introdução.....	5
2.1 Processo de produção da pasta de papel.....	5
2.1.1 Etapas do processo kraft.....	5
2.2 Resíduos da indústria do papel.....	7
2.2.1 Dregs .....	7
2.2.2 Grits .....	8
2.2.3 Cinzas volantes .....	8
2.2.4 Lamas do tratamento de efluentes .....	8
2.2.5 Efluente Alcalino .....	8
2.3 Geopolímeros.....	10
2.3.1 Conceitos .....	10
2.3.2 Geopolimerização .....	11
2.3.2.1 Ativador alcalino .....	13
2.3.2.1.1 Eflorescências.....	14
2.3.2.2 Matérias-primas sólidas.....	15
2.3.2.2.1 Metacaulino .....	15
2.3.2.2.2 Cinzas volantes.....	15
3 Procedimento experimental .....	18
3.1 Caracterização das matérias-primas.....	18
3.1.1 Matérias-primas.....	18
3.1.2 Difração de Raios X (DRX) .....	19

3.1.3	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	19
3.1.4	Análise microestrutural.....	19
3.1.5	Granulometria.....	19
3.1.6	Espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente.....	20
3.1.7	Área superficial específica .....	20
3.2	Preparação e caracterização das amostras.....	20
3.2.1	Preparação dos geopolímeros .....	20
3.2.2	Temperatura durante a reação.....	21
3.2.3	Resistência à compressão .....	21
3.2.4	Análise microestrutural.....	22
3.2.5	Análise morfológica .....	22
3.2.6	Determinação de fases cristalinas.....	22
3.2.7	Densidade aparente, densidade absoluta, porosidade total e absorção de água .....	23
4	Discussão de resultados.....	24
4.1	Caraterização das matérias-primas .....	24
4.2	Caraterização dos geopolímeros .....	31
4.2.1	Estudo da substituição parcial da solução de NaOH por efluente alcalino .....	31
4.2.1.1	Influência do teor de efluente alcalino .....	31
4.2.1.2	Influência do teor de água .....	39
4.2.1.3	Influência da concentração de hidróxido de sódio .....	43
4.2.2	Estudo da incorporação de cinzas volantes na geopolimerização.....	46
4.2.2.1	Influência da granulometria das cinzas volantes .....	46
4.2.2.2	Influência do teor de cinzas volantes.....	51

4.2.3	Estudo da incorporação de dregs como aditivo fino às misturas geopoliméricas.....	53
5	Conclusões.....	58
6	Referências .....	60

# Índice de figuras

FIGURA 1 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DA PASTA DE PAPEL [2].	1
FIGURA 2- RESÍDUOS SÓLIDOS PRODUZIDOS ENTRE 2006 E 2015 [13].	7
FIGURA 3- EFLUENTE ALCALINO PRODUZIDO ENTRE 2006 E 2015 [13].	9
FIGURA 4- CLASSIFICAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS DE ACORDO COMA VARIAÇÃO DE $\text{SiO}_2$ : A) POLISSIALATO (PS); B) POLISSIALATO-SILOXO (PSS); C) POLISSIALATO-DISSILOXO PSDS [17].	11
FIGURA 5- PRECURSORES DA GEOPOLIMERIZAÇÃO: A) GRÂNULOS DE $\text{NaOH}$ , B) SILICATO DE SÓDIO E C) EFLUENTE ALCALINO.	18
FIGURA 6- COMPONENTES SÓLIDOS USADOS NA GEOPOLIMERIZAÇÃO: A) METACAUULINO, B) CINZAS VOLANTES E C) DREGS.	18
FIGURA 7- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DOS PROVETES DE GEOPOLÍMEROS: A) MISTURADOR INTENSIVO, B) MOLDE E C) MESA VIBRATÓRIA.	21
FIGURA 8- DRX DO METACAUULINO.	24
FIGURA 9- DRX DAS CINZAS VOLANTES: SEM TRATAMENTO (EM CIMA) E CRIVADAS (EM BAIXO).	25
FIGURA 10- DRX DOS DREGS.	25
FIGURA 11- ESPETRO DE EDS DO METACAUULINO.	27
FIGURA 12- ESPETRO DE EDS DAS CINZAS VOLANTES.	27
FIGURA 13- ESPETRO DE EDS DAS CINZAS VOLANTES CRIVADAS.	28
FIGURA 14- ESPETRO DE EDS DOS DREGS.	28
FIGURA 15- IMAGENS DE MEV: A) METACAUULINO; B) DREGS; C) CINZAS VOLANTES E D) CINZAS VOLANTES CRIVADAS.	29
FIGURA 16- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS DO METACAUULINO, CINZAS VOLANTES SEM TRATAMENTO, CINZAS VOLANTES CRIVADAS E DREGS.	30
FIGURA 17- INFLUÊNCIA DO TEOR DE EFLUENTE NA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS.	33
FIGURA 18 - EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM O TEOR DE EFLUENTE EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO $\text{NaOH}$ [10M].	34
FIGURA 19- IMAGENS DE MEV E ESPETROS DE EDS DAS FORMULAÇÕES COM A) MEV DA AMOSTRA COM 7,5 % DE EFLUENTE B) EDS DA AMOSTRA COM 7,5 % DE EFLUENTE E C) EDS DA AMOSTRA COM 12,5% DE EFLUENTE E D) MEV DA AMOSTRA COM 12,5% DE EFLUENTE.	36
FIGURA 20- IMAGEM DE AMOSTRAS CONTENDO 7,5% DE EFLUENTE E QUE DESENVOLVEM EFLORESCÊNCIAS.	36
FIGURA 21- VARIAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS GEOPOLÍMEROS COM O TEMPO DE CURA.	37
FIGURA 22- MICROGRAFIAS ÓTICAS DAS AMOSTRAS COM A) 5,0 % DE EFLUENTE E B) 12,5 % DE EFLUENTE.	38
FIGURA 23- INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NA GEOPOLIMERIZAÇÃO.	40



FIGURA 24- EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM O TEOR DE EFLUENTE E ÁGUA EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO NAOH 10M. ....	41
FIGURA 25- IMAGENS DE MEV E ESPETROS DE EDS DAS FORMULAÇÕES COM (A-B) 5,0 % DE ÁGUA E (C-D) 12,5% DE ÁGUA. ....	42
FIGURA 26- ESPETROS DE DRX DOS GEOPOLÍMEROS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA SOLUÇÃO NAOH POR ÁGUA E EFLUENTE. ....	43
FIGURA 27- EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM O TEOR DE EFLUENTE EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO NAOH DE 8 E 10M. ....	45
FIGURA 28- IMAGENS DE MEV E ESPETROS DE EDS DOS GEOPOLÍMEROS COM <i>NaOH</i> 8M COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL POR (A-B) 5% DE EFLUENTE E (C-D) 7,5% DE EFLUENTE. ....	45
FIGURA 29- VARIAÇÃO DA DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS COM <i>NaOH</i> 8M. ....	46
FIGURA 30- INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DAS CINZAS VOLANTES NA GEOPOLIMERIZAÇÃO.....	48
FIGURA 31- EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DAS AMOSTRAS COM CINZAS NORMAIS E CRIVADAS.....	49
FIGURA 32- IMAGENS DE MEV E ESPETROS DE EDS DAS AMOSTRAS COM (A-B) 5% DE EFLUENTE E (C-D) 7,5% DE EFLUENTE, CONTENDO CINZAS CRIVADAS. ....	49
FIGURA 33- MICROGRAFIAS ÓTICAS DOS GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS COM A) 5% DE EFLUENTE E B) 12,5% DE EFLUENTE. ....	50
FIGURA 34- EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CURA DE AMOSTRAS FA1, FA2, FB1 E FB2. ....	52
FIGURA 35- INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE DREGS NA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS. ....	53
FIGURA 36- EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA Á COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CURA DOS GEOPOLÍMEROS CONTENDO DREGS. ....	54
FIGURA 37- MICROGRAFIAS ÓTICAS DAS AMOSTRAS CONTENDO DIFERENTES TEORES DE DREGS: A) 5 %, B) 7,5 % C) 10 % E D) 12,5 %. ....	55
FIGURA 38- VARIAÇÃO DA DENSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CURA DAS AMOSTRAS CONTENDO DREGS. ....	56
FIGURA 39- ESPETRO DE DRX DA AMOSTRA COM 12,5% DE DREGS. ....	57

## Índice de tabelas

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METACAUPLINO, CINZAS VOLANTES E DREGS. ....	26
TABELA 2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE ALCALINO.....	30
TABELA 3- FORMULAÇÕES TESTADAS PARA ESTUDAR A UTILIZAÇÃO DE EFLUENTE ALCALINO. ....	31
TABELA 4- RAZÕES MOLARES DAS DIFERENTES FORMAÇÕES. ....	32
TABELA 5-TEMPERATURA MÁXIMA ATINGIDA E TEMPO NECESSÁRIO PARA A ATINGIR. ....	32
TABELA 6- PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS 7 DIAS DE CURA. ....	38
TABELA 7- TEMPO E TEMPERATURA MÁXIMA DA GEOPOLIMERIZAÇÃO TENDO EM CONTA O TEOR DE ÁGUA.....	40
TABELA 8- RAZÕES MOLARES DAS DIFERENTES FORMAÇÕES COM NaOH 8M. ....	44
TABELA 9- PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS COM NaOH 8M.....	46
TABELA 10- RAZÕES MOLARES DAS DIFERENTES FORMAÇÕES COM CINZAS CRIVADAS. ....	47
TABELA 11- TEMPO E TEMPERATURA MÁXIMA DA GEOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO CINZAS CRIVADAS. .....	48
TABELA 12- PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS COM CINZAS CRIVADAS.....	50
TABELA 13- FORMULAÇÕES COM A DIFERENTE PERCENTAGEM DE METACAUPLINO, CINZAS VOLANTES E EFLUENTE ALCALINO.....	51
TABELA 14- RAZÕES MOLARES DAS FORMULAÇÕES COM DIFERENTE RAZÃO ENTRE METACAUPLINO E CINZAS VOLANTES.....	51
TABELA 15- TEMPO E TEMPERATURA MÁXIMA ATINGIDA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO DE MISTURAS CONTENDO DREGS.....	54
TABELA 16- PERCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS CONTENDO DREGS. ....	55

# 1 Enquadramento

O tratamento e eliminação de resíduos da indústria da pasta de papel têm gerado preocupações económicas e ambientais. Inicialmente estes resíduos eram escoados para aterro, ou incinerados. Atualmente a consciencialização com os problemas ambientais incentivou o desenvolvimento de novas técnicas de gestão de resíduos, especialmente as que favorecem a sua valorização [1].

O grupo *The Navigator Company* é uma companhia portuguesa produtora de pasta de papel, fundada em 1953. Iniciou a sua atividade em Cacia e ao longo dos anos expandiu a sua produção. Atualmente possui mais dois complexos industriais, localizados em Setúbal, Figueira da Foz e uma unidade fabril em Vila Velha de Ródão, totalizando uma capacidade anual de produção de 1,5 milhões de toneladas de pasta de papel. O grupo tem demonstrado uma enorme preocupação com o meio ambiente, associadas a todas as suas unidades fabris encontram-se centrais de cogeração a biomassa, centrais termoelétricas e estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) [2]. A Figura 1 mostra as diferentes etapas de produção de pasta de papel.

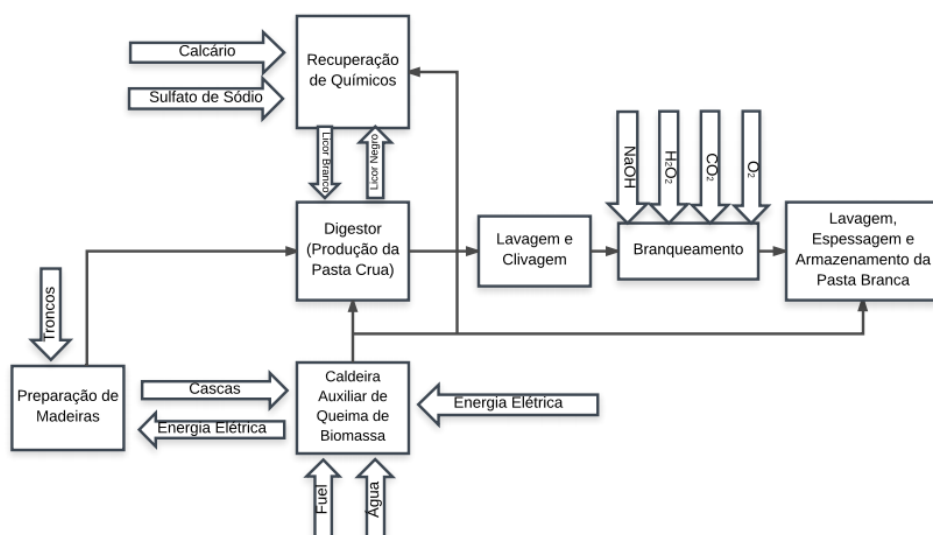


Figura 1 - Esquema da produção da pasta de papel [2].

O processo produtivo da pasta de papel (processo kraft) produz elevados volumes de resíduos sólidos, líquidos e gasosos ao longo das diferentes etapas do processo. A produção de pasta de papel tem sofrido um crescimento acentuado, fazendo com que a quantidade de resíduos também aumente. Os principais resíduos sólidos e líquidos produzidos são [3]:

- Cinzas volantes
- Dregs
- Grits
- Lamas de tratamentos de efluentes
- Efluentes líquidos (entre eles um de elevado pH).

Devido a elevada produção destes resíduos, existe a necessidade de encontrar soluções de escoamento alternativas ao aterro ou incineração.

Este trabalho pretende estudar a viabilidade da incorporação de alguns daqueles resíduos produzidos pela indústria de pasta de papel no processo de produção de geopolímeros, quer como fontes de sílica e alumina reativa, quer como ativadores alcalinos.

Os cimentos do tipo Portland são os mais utilizados na indústria da construção. Atualmente cada tonelada de cimento Portland produzido emite cerca de 850 Kg de  $\text{CO}_2$  [4], representando 5-7% das emissões mundiais de um dos principais gases responsáveis pelo efeito de estufa. O cimento Portland é produzido através da combinação de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro, provenientes do calcário, da argila e do gesso. A mistura apresenta as seguintes percentagens [5, 6]:

Cal ( $\text{CaOH}_2$ ) 60 a 67%

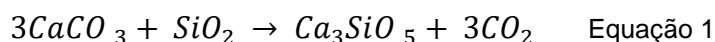
Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) 17 a 25%

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 3 a 8%

Óxido de ferro 0,5 a 6%

O processo produtivo pode ser dividido em duas etapas [6]:

- Produção do clínquer através da descarbonatação do calcário (etapa responsável pelas emissões de  $CO_2$ ). As matérias-primas (25% de argila e 75% de calcário) entram em fornos rotativos, previamente homogeneizadas e são cozidas a 1450 °C.



- O clínquer é posteriormente misturado com gesso, originando assim o cimento Portland.

Os geopolímeros emergem como uma alternativa mais sustentável comparativamente com o cimento Portland. O processo produtivo dos geopolímeros, ocorre por ativação alcalina realizada a temperaturas bastante inferiores à do cimento Portland (geralmente < 100 °C [7],[8]), o que representa uma clara mais valia. As matérias-primas necessárias para a síntese de geopolímeros podem provir de diversas fontes, desde que possuam sílica e alumina reativa e grau de amorfismo considerável [3, 6].

Os geopolímeros têm propriedades mecânicas superiores às dos cimentos Portland, exibem também diferenças nos mecanismos de formação e na natureza dos produtos formados [9].

Estudos anteriores demonstraram que os resíduos da indústria de papel possuem características que permitem a sua incorporação em geopolímeros, tendo o setor da construção mostrado grande potencialidade para o escoamento de alguns destes resíduos [10].

Neste trabalho serão incorporados diferentes resíduos (sólidos e líquidos) provenientes da indústria da pasta do papel na produção de geopolímeros. Será também estudada a influência dos seguintes fatores na reação de geopolimerização:

- Substituição parcial do hidróxido de sódio (ativador comercial) por efluente alcalino;
- Granulometria e teor de cinzas volantes;
- Utilização de *dregs* como aditivo fino (*filler*).

Salienta-se que até à data não existem estudos considerando a incorporação de *dregs* em misturas geopoliméricas, o que aporta inovação ao presente trabalho. Também o uso de efluente alcalino é muito pouco explorado/reportado.

## **2 Introdução**

### **2.1 Processo de produção da pasta de papel.**

A produção da pasta de papel, nas unidades fabris do grupo *The Navigator Company* dá-se através do processo kraft. Este processo foi implementado inicialmente na fábrica de Cacia, tornando-se a primeira a nível mundial a produzir pasta de papel a partir de *Eucalyptus Globulus* através do processo kraft [2].

O processo kraft ou ao sulfato, é um processo químico que envolve a separação das fibras de celulose da lenhina e o branqueamento da pasta formada. Apesar de existirem outros processos, químicos, semi-químicos e mecânicos, o processo kraft é o mais utilizado devido ao seu baixo custo, elevada eficácia, rapidez e o facto do papel produzido por este método apresentar as melhores propriedades físico-mecânicas. Incorporado ao processo kraft existe um ciclo de recuperação de reagentes químicos, um sistema de produção de energia por cogeração e unidades de tratamento dos efluentes [3, 10–12].

#### **2.1.1 Etapas do processo kraft**

- Preparação da Madeira

A primeira etapa inicia-se com o transporte da matéria-prima até à fábrica, onde é preparada para as etapas seguintes. Inicialmente os troncos de eucalipto são descascados e cortados em aparas. Devido ao seu baixo teor em celulose, a casca não é utilizada como matéria-prima, sendo encaminhada para a caldeira auxiliar de queima de biomassa, tornando-se matéria-prima para a produção de energia [3, 10–12].

- Cozimento e digestão

Após a matéria-prima estar nas condições desejadas para a sua manipulação, as aparas são encaminhadas para o digestor onde são digeridas e cozidas, iniciando-se assim a segunda etapa. No digestor, as aparas entram em contato com uma solução alcalina à base de sulfato de sódio e hidróxido de sódio

(licor branco). À medida que a reação de digestão ocorre, ou seja, a lenhina é separada da celulose, o licor branco torna-se mais escuro originando o licor negro. Quando se atinge o conteúdo desejado de lenhina residual, o digestor é descarregado e o ciclo de cozimento recomeça. Os produtos descarregados são fibras de madeira, pasta crua e o licor negro. O licor negro é encaminhado para a recuperação de químicos [3, 10–12].

- Lavagem e clivagem

Nesta fase a pasta proveniente do digestor é lavada, de forma a reduzir compostos inorgânicos e substâncias orgânicas que podem originar compostos organoclorados (dioxinas e furanos). Realiza-se também a crivagem da pasta, removendo-se nós, impurezas e pedaços mal digeridos [3, 10–12].

- Branqueamento

A última etapa é o branqueamento que consiste na oxidação e destruição dos pigmentos da madeira. O branqueamento da pasta assegura a deslenhificação final da pasta crua, aumenta o grau de brancura e elimina impurezas, resinas e iões metálicos [3, 10–12].

Após todas estas etapas a pasta é lavada, espessada e armazenada em torres de abastecimento de máquinas de fabricação de papel. A pasta de papel não apresenta as propriedades finais do papel, para tal, necessita de processos de dispersão das fibras, homogeneização e de passar por máquinas que façam adquirir as dimensões específicas do papel finalizado [3, 10–12].

- Recuperação de reagentes químicos

Apesar de ser um circuito secundário no processo kraft, a recuperação de químicos desempenha um papel importante a nível ambiental e económico. Este sistema complexo possibilita a reutilização dos reagentes em novos ciclos de cozimento e diminui o impacto ambiental dos resíduos resultantes da produção da pasta [3, 10–12].

O circuito de recuperação de líquidos inicia-se numa caldeira, com a queima do licor negro dando origem ao “smelt”, um líquido constituído por produtos químicos inorgânicos. O smelt é posteriormente dissolvido em licor



branco, originando o licor verde. O licor verde segue para o clarificador onde os resíduos sólidos (*dregs*) são removidos por sedimentação. Em seguida, na etapa de caustificação, é adicionado óxido de cálcio (cal viva) ao licor verde clarificado, transformando o licor verde em licor branco. Os resíduos resultantes da caustificação (lamas de cal) são também removidos, tratados, regenerando-se a cal viva através da calcinação que é reutilizada em novos ciclos de caustificação [3, 10–12].

## 2.2 Resíduos da indústria da pasta de papel

A Figura 2 representa a quantidade de resíduos sólidos gerados na indústria da pasta de papel e do papel em Portugal, entre 2006 e 2015, de acordo com a Associação da Indústria Papeleira (Celpa). As lamas são os resíduos que apresentam maior percentagem de produção, enquanto que a madeira e descasque de madeira sofreu redução significativa entre 2014 e 2015.

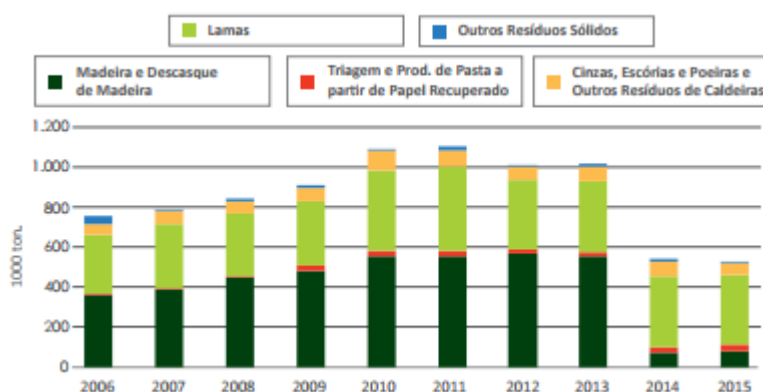


Figura 2- Resíduos sólidos produzidos entre 2006 e 2015 [13].

### 2.2.1 Dregs

Os *dregs* são as impurezas sólidas presentes no licor verde, constituídos por carbonatos de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta da caldeira de recuperação, sulfuretos de metais e outros sais. Estes são removidos do licor verde durante a etapa de clarificação, por serem prejudiciais para o processo de caustificação [3, 10–12, 13].

### **2.2.2 Grits**

Os grits são resíduos originados no processo de caustificação, isto é, quando a cal viva é inserida no apagador forma grânulos (grits) que são posteriormente retirados do fundo do apagador, lavados, para minimizar as perdas de sódio, e descarregados para o exterior. Os grits são constituídos por carbonatos (essencialmente de cálcio), sulfatos, silicatos e outros minerais não reativos [3, 10–12].

### **2.2.3 Cinzas volantes**

As cinzas volantes são resíduos inorgânicos, com forte teor alcalino resultantes do processo de combustão da casca de eucalipto, na caldeira auxiliar de queima de biomassa. As cinzas volantes são recolhidas através dos equipamentos de tratamento de efluentes gasosos [3, 10–12, 13].

### **2.2.4 Lamas do tratamento de efluentes**

Do tratamento de efluentes resultam lamas, podendo ser primárias ou biológicas. O tratamento primário realizado ao efluente consiste na separação, por sedimentação, dos componentes insolúveis, originando as lamas primárias. Estas são constituídas essencialmente por fibras e precipitados inorgânicos. O tratamento secundário consiste na decomposição da matéria orgânica dissolvida por microrganismos. As lamas biológicas são constituídas essencialmente por matéria orgânica e microrganismos que resultam do tratamento secundário. [3, 10–12].

### **2.2.5 Efluente Alcalino**

A indústria de celulose produz uma quantidade expressiva de efluentes líquidos, devido à elevada quantidade de água necessária para as diferentes etapas do processo [14, 15]. A Figura 3 representa a quantidade de efluente alcalino produzidos na indústria da pasta de papel e do papel em Portugal, entre 2006 e 2015, de acordo com a Associação da Indústria Papeleira (Celpa).

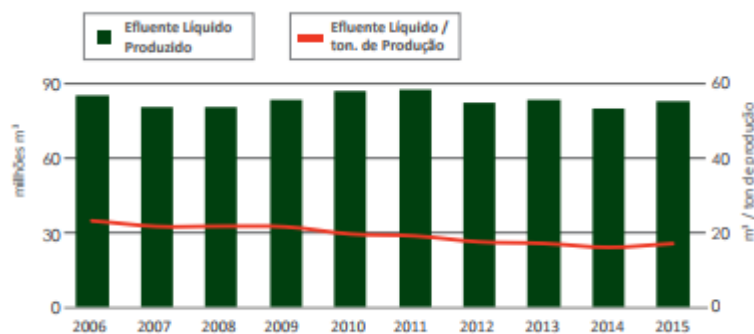


Figura 3- Efluente alcalino produzido entre 2006 e 2015 [13].

Os efluentes do processo kraft apresentam uma quantidade elevada de compostos orgânicos dissolvidos (derivados de lenhina), podendo também apresentar compostos organoclorados, dependendo se o branqueamento é realizado com compostos de cloro. Alguns destes compostos são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, o que faz com que o tratamento de efluentes seja necessário para uma descarga menos prejudicial [14, 15]. Além disso, geram-se no processo efluentes com elevado e reduzido pH

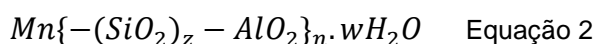
## 2.3 Geopolímeros

### 2.3.1 Conceitos

Os geopolímeros têm mostrado potencial como substituto do cimento Portland. Estudos têm sido realizados de modo a perceber melhor as suas características e o seu mecanismo de reação. Os estudos relacionados com materiais ativados alcalinamente iniciaram-se na década de 50, quando Glukhoysky se apercebeu que os ligantes utilizados nas construções antigas, eram constituídos por aluminossilicatos de cálcio hidratados semelhantes aos constituintes do cimento Portland. Em 1972, devido aos estudos do químico Joseph Davidovits, o ramo dos ligantes alcalinos sofreu uma acentuada evolução, pela descoberta de uma nova classe de materiais sintetizados pela reação de pó aluminossilicato com uma solução alcalina. Davidovits denominou este material como “geopolímero” [6, 16].

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, obtidos através de ativação alcalina de compostos ricos em aluminossilicatos, com elevada dureza, durabilidade e estabilidade térmica. São semelhantes aos zeólitos sintéticos em termos de método de formação (ativação alcalina), mas divergem destes no carácter estrutural amorfo ou semi-cristalino, enquanto os zeólitos são cristalinos.

As cadeias geopoliméricas são constituídas por sialatos (do inglês de silicon-oxo-aluminate), ou seja, por tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  ligados alternadamente por átomos de oxigénio compartilhados. Este tipo de ligação origina um desequilíbrio de cargas, devido às cargas negativas do ião  $Al^{3+}$  no estado de coordenação IV. A neutralidade estrutural é mantida através de iões positivos como o  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . A fórmula empírica dos geopolímeros é a seguinte:



- M é um catião alcalino (sódio ou potássio),
- n representa o grau de polimerização,
- z é o fator de quantificação da quantidade de unidades de monómero  $SiO_2$  (tipicamente 1, 2 ou 3),

- $w$  é o número de moléculas de água associadas (grau de hidratação).

Dependendo da variação do número de unidades do monómero de  $SiO_2$  ( $z$ ) são produzidos três tipos de polissialatos distintos (Figura 4) [18]:

- $z=1$ , polissialato (PS) ( $-Si-O-Al-O-$ );
- $z=2$ , polissialato-siloxo (PSS) ( $-Si-O-Al-O-Si-O-$ ),
- $z=3$ , polissialato-dissiloxo (PSDS) ( $-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-$ ).

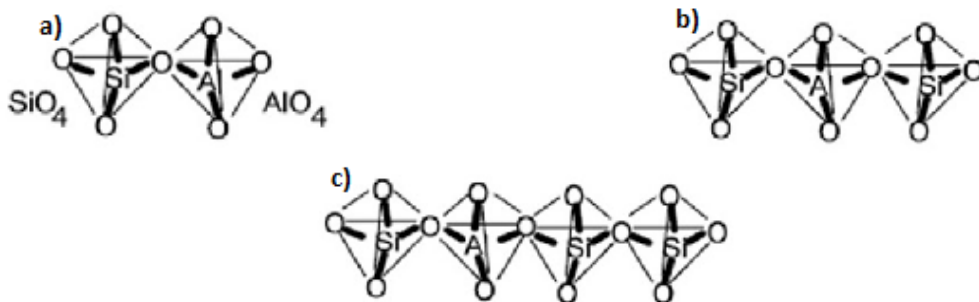
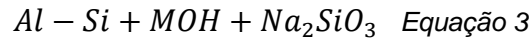


Figura 4- Classificação dos geopolímeros de acordo com a variação de  $SiO_2$ : a) polissialato (PS); b) polissialato-siloxo (PSS); c) polissialato-dissiloxo PSDS [17].

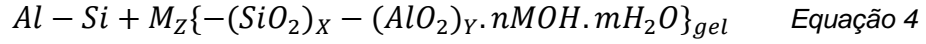
### 2.3.2 Geopolimerização

A geopolimerização é um processo exotérmico que consiste na interação dos aluminossilicatos com polisilicatos, obtendo-se uma estrutura polimérica do tipo  $Al-O-Si$ . A reação pode ser dividida em várias etapas, mas consiste principalmente na decomposição de aluminossilicato numa solução alcalina (NaOH ou KOH), através de difusão e transporte de Al e Si, seguindo-se de policondensação, formação de um gel da polimerização do silicato presente na solução com os complexos de Al e Si, que endurece com o decorrer do tempo [6, 9, 16].

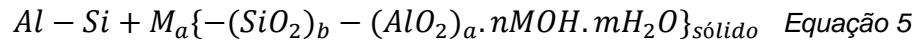
Xu e Van Deventer propuseram o seguinte mecanismo para a geopolimerização:



↓



↓



A reação inicia-se com a dissolução dos aluminossilicatos em meio alcalino, a quantidade de material dissolvido depende do tamanho das partículas, da temperatura e da concentração da solução alcalina [11]. A dissolução ocorre quando a solução alcalina entra em contacto com Si–O–Si provocando a rutura das ligações e formando ligações  $Si - O - Na^+$  tornando a reação irreversível. Os grupos hidroxilo ((OH)–) desempenham a mesma função sobre a ligação  $Al - O - Si$ , formando complexos  $Al(OH)_4^-$  ou  $Al(OH)_6^{3-}$ . Quanto a solução alcalina tem uma elevada concentração em Al e Si pode ocorrer a formação de complexos  $Al - O - Si$ . Os grupos  $Al(OH)_4^-$  não reagem facilmente com os pequenos oligómeros de silicato, torna-se necessário adicionar silicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), para garantir que a concentração de Si em solução é suficiente para iniciar a geopolimerização [11, 16].

Na etapa seguinte, o transporte e a acumulação dos produtos favorece a formação de uma estrutura coagulada onde ocorre a policondensação. A taxa de policondensação depende da quantidade de iões dissolvidos e das condições necessárias para a precipitação do gel geopolimérico. Após a formação do gel o sistema continua a rearranjar-se e a organizar-se, formando a rede tridimensional de Si e Al. As propriedades do produto final dependem da composição mineralógica dos materiais de partida, da natureza dos precursores e das condições de cura [11, 16].

### 2.3.2.1 Ativador alcalino

Os ativadores alcalinos desempenham um papel importante na dissolução dos aluminossilicatos. Apesar de qualquer solução alcalina poder ser utilizada como ativador, as mais utilizadas são as de hidróxido de sódio (NaOH) e de hidróxido de potássio (KOH). No entanto, a diferença de tamanho entre o catião  $Na^+$  e o  $K^+$  influencia a reação de geopolimerização de maneiras distintas. A presença de KOH na reação tende a aumentar o grau de geopolimerização, enquanto o NaOH aumenta a quantidade de monómeros de silicato [6, 16, 18–20, 21].

Os estudos realizados indicam que a concentração do ativador influencia direta e significativamente a geopolimerização, a estrutura e as propriedades finais dos geopolímeros. De acordo com um desses estudos, a solubilidade dos aluminossilicatos aumenta com o aumento da concentração dos iões hidróxidos [22]. Consequentemente, ativadores com concentrações elevadas provocam um atraso na formação do gel geopolimérico, ou seja, o aumento da concentração de espécies iônicas reduz a mobilidade dos iões, formando precipitados, e diminuindo a resistência mecânica do produto final. Outros estudos mostraram que as melhores propriedades são obtidas quando a concentração de  $Na^+$  é suficiente para promover o balanço de carga no mecanismo de substituição de  $SiO_4$  por  $AlO_4$  [6, 16, 18–20, 21].

O tempo de endurecimento é controlado pelo teor de alumina e é diretamente proporcional a razão  $SiO_2/Al_2O_3$ . Se o teor de alumina aumenta, a razão  $SiO_2/Al_2O_3$  diminui, obtendo-se produto com menor resistência mecânica [6, 16, 18–20, 21].

Devido à influência que cada um dos componentes tem sobre a geopolimerização, Davidovits definiu limites para as razões molares entre os componentes, de modo a aperfeiçoar as propriedades finais e durabilidade dos geopolímeros [6, 16, 18–20, 21]:

$$0.20 < Na_2O/SiO_2 < 0.48$$

$$3.30 < SiO_2/Al_2O_3 < 4.50$$

$$0.80 < Na_2O/Al_2O_3 < 1.60$$

$$10 < H_2O/Na_2O < 25$$

### 2.3.2.1.1 Eflorescências

A formação de eflorescências é um fenômeno que pode ocorrer em materiais que utilizam sais na sua formulação (como é o caso dos geopolímeros) e que levanta preocupações em termos de durabilidade. Contudo, os estudos que abordam a formação de eflorescências em geopolímeros são relativamente reduzidos [20, 22, 23].

O fenômeno consiste na formação de cristais de carbonato de sódio (ou de potássio) na superfície do material. Quando as razões molares  $Na_2O/Al_2O_3$  (ou  $K_2O/Al_2O_3$ ) não são adequadas, os cátions de alumínio ficam eletricamente retidos na estrutura para compensar o déficit de cargas do anião tetraédrico  $AlO_4$ , obrigando o sódio (ou potássio) em excesso a migrar para a superfície onde reage com o  $CO_2$  atmosférico originando os cristais de carbonato de sódio [20, 22, 23]. A presença de eflorescências nos geopolímeros diminui a sua resistência mecânica [24].

Recentemente, foram realizados estudos de forma a perceber quais os fatores que podem contribuir para a diminuição deste fenômeno. A adição de aditivos ricos em alumina, a cura hidrotérmica e realizada a temperaturas superiores a 65 °C, minimizam esta ocorrência. Para além dos fatores mencionados, a concentração do ativador nas formulações deve ser cuidadosamente selecionada de modo a que a razão molar  $Na_2O/Al_2O_3$  não exceda 1 [20, 22, 23].



### **2.3.2.2 Matérias-primas sólidas**

Os componentes sólidos utilizados no processo de geopolimerização desempenham um papel bastante importante como fontes de sílica e alumina necessárias para a formação dos sialatos. A reatividade do material depende da sua composição química, morfologia, granulometria e caráter amorfo. Vários estudos abordam a utilização de resíduos na produção de geopolímeros [6, 9, 16, 24].

#### **2.3.2.2.1 Metacaulino**

O metacaulino, caulino calcinado a temperaturas entre 700 °C e 850 °C, é um dos materiais mais utilizados na geopolimerização. Constituído por sílica (50-55%) e alumina (40-45%), possui características pozolânicas. As misturas geopoliméricas à base de metacaulino tendem a apresentar reduzida trabalhabilidade, condicionada pela forma lamelar e finura das partículas. Em geral é elevada a quantidade de água necessária. *Mukund et al.* estudaram a influência das razões molares em geopolímeros à base de metacaulino, obtendo resistências à compressão entre 40 e 80 MPa [19]. A granulometria e a área superficial específica influenciam a reatividade e a extensão da reação [18, 25–27]. *Wang et al.* compararam a reatividade de metacaulino com áreas superficiais distintas e observaram que o aumento da área superficial, de 285 para 512 m<sup>2</sup>/g, aumenta a resistência mecânica de 83 para 97 MPa [29]. A preferência por metacaulino deve-se à sua elevada reatividade e fácil ajuste da razão Si/Al. No entanto, o custo associado à produção de metacaulino tem justificado a procura de fontes alternativas sustentáveis, em especial de resíduos ou subprodutos industriais [17].

#### **2.3.2.2.2 Cinzas volantes**

A utilização de cinzas volantes como substituintes do metacaulino tem sido alvo de vários estudos. As cinzas volantes provenientes da queima de biomassa e de carvão exibem as características necessárias para a produção de geopolímeros estáveis, tais como fases de sílica e alumina em coordenação tetraédrica e grau de amorfismo considerável [22, 29].

As cinzas volantes da queima de biomassa utilizadas na geopolimerização podem ter origem distinta: queima de casca de arroz, de resíduos da produção de óleo de palma e de resíduos florestais, são alguns exemplos. As cinzas volantes da queima de resíduos de óleo de palma apresentam um teor elevado de sílica. *Jamo et al.* [31] estudaram cinzas deste tipo, com teor de sílica cerca de 67%, e efetuaram um pré-tratamento (moagem, crivagem e aquecimento) antes da sua adição à mistura geopolimérica, com o intuito de aumentar a sua reatividade e as propriedades mecânicas do produto final.

As cinzas volantes da queima de casca de arroz são as que possuem teores superiores de sílica, entre 80 e 90% [29, 31]. A elevada resistividade térmica dos geopolímeros à base de cinzas da queima da casca de arroz, comparativamente aos geopolímeros à base de metacaulino, associada a uma boa resistência mecânica (cerca de 30 MPa após 28 dias), destacam a possibilidade da utilização destes resíduos [29, 31].

As cinzas volantes da queima de resíduos florestais exibem um teor de sílica inferior (em geral inferior a 40%), e os trabalhos exploram a substituição (parcial) de metacaulino [32–34].

As cinzas volantes geradas na queima de carvão (referidas apenas como cinzas volantes) são resíduos sólidos compostos por partículas finas. A sua composição depende da origem do carvão queimado, mas geralmente são compostas por  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  e  $Fe_2O_3$ , que existe em fase amorfa e cristalina. Dependendo do teor de  $CaO$  as cinzas volantes podem ser classificadas como de Classe C ou Classe F, sendo as primeiras mais ricas em  $CaO$ . As cinzas da queima de carvão são mais reativas do que as cinzas provenientes da queima de biomassa. *Nazari et al.* produziu geopolímeros a partir de cinzas volantes da queima de carvão com adição de cinzas volantes da queima de casca de arroz, obtendo resistências à compressão de 60 MPa após 28 dias de cura. Os resultados obtidos mostraram que a adição deste tipo de cinzas à mistura aumentou o teor de  $SiO_2$ , o que permitiu aumentar a resistência mecânica dos materiais produzidos [32].

As misturas geopoliméricas à base de cinzas volantes apresentam melhor trabalhabilidade do que as misturas produzidas a partir de metacaulino. Isto deve-se a forma esférica das partículas e à menor quantidade de água necessária na fase de mistura [16, 22]. A substituição parcial de metacaulino por cinzas volantes (<20%) foi relatada como tendo benefícios na diminuição do volume de poros e no desenvolvimento da resistência mecânica. Wang et al. verificaram que geopolímeros produzidos com 25% de metacaulino e 75% de cinzas possuíam resistência de 40 MPa ao terceiro dia de cura [36].

Outros estudos revelaram que a moagem das cinzas resulta em geopolímeros mais densos e com melhor resistência mecânica. A trabalhabilidade e a resistência mecânica dos geopolímeros à base de cinzas volantes está diretamente relacionada com o tamanho de grão das partículas. A moagem (ou crivagem) aumenta a área superficial específica das partículas aumentando a reatividade [37].

## 3 Procedimento experimental

### 3.1 Caracterização das matérias-primas

#### 3.1.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na preparação dos geopolímeros foram metacaulino, cinzas volantes da queima de biomassa florestal, silicato de sódio hidratado, hidróxido de sódio, efluente alcalino e dregs (Figuras 5 e 6). O metacaulino usado foi comprado à Univar® com o nome de Argical<sup>TM</sup> M1200S, as cinzas volantes foram recolhidas na caldeira auxiliar de queima de biomassa da fábrica de Cacia, tal como os dregs e o efluente alcalino. Utilizou-se uma mistura de silicato de sódio e NaOH como ativadores alcalinos. A solução de NaOH foi preparada por dissolução de grânulos de hidróxido de sódio (97% de pureza) em água destilada.



Figura 5- Precursores da geopolimerização: a) grânulos de NaOH, b) silicato de sódio e c) efluente alcalino.

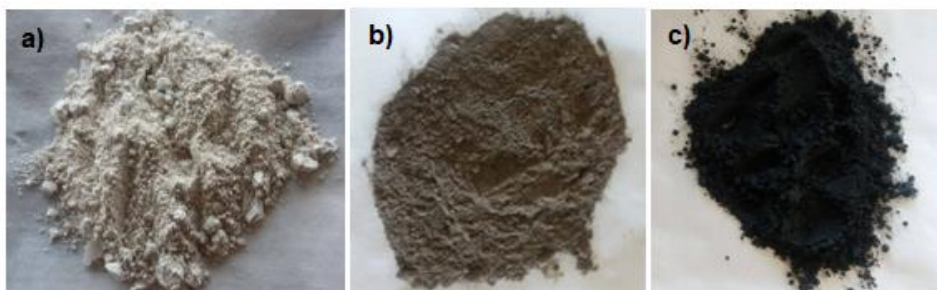


Figura 6- Componentes sólidos usados na geopolimerização: a) metacaulino, b) cinzas volantes e c) dregs.

### **3.1.2 Difração de Raios X (DRX)**

A composição mineralógica das cinzas volantes, do metacaulino e dos *dregs*, foram determinadas através de DRX. A análise realizou-se num equipamento Rigaku GeigerflexD/Max-Series, com varrimento entre 10-80 ° (2 $\theta$ ), intervalo de 0,02 °, tempo de aquisição 10s e usando radiação K $\alpha$ Cu.

### **3.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)**

Com o intuito de determinar a composição química do metacaulino, das cinzas volantes e dos *dregs*, realizou-se uma análise de FRX usando o equipamento Philips X'Pert PRO MPD. A perda ao rubro (LOI), a 1000 °C, foi também determinada.

### **3.1.4 Análise microestrutural**

Utilizou-se a microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) para observar a morfologia das cinzas, dos *dregs* e do metacaulino, através do microscópio Hitachi S4100 equipado com um sistema de espectroscopia de energia dispersiva Rontec (Energy Dispersion Spectroscopy- EDS), com feixe de eletrões 25 keV. A técnica EDS permitiu quantificar os elementos químicos presentes em cada material.

### **3.1.5 Granulometria**

A distribuição do tamanho das partículas das cinzas do metacaulino e dos *dregs* foi determinada por difração laser, para partículas entre 0,4  $\mu$ m e 200  $\mu$ m, pelo método ótico de Fraunhofer recorrendo a um equipamento Coulter LS230.

### **3.1.6 Espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente**

A composição química do efluente foi analisada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry- ICP-OES). A análise foi efetuada no laboratório RAIZ.

### **3.1.7 Área superficial específica**

As áreas superficiais específicas dos materiais foram medidas por adsorção de  $N_2$  através do método BET de 5 pontos. As medições foram realizadas por um analisador Micromeritics Gemini 2380, usando ca. 250 mg de material. As condições padrão de pré-tratamento envolveram vácuo durante 12 h a 100 °C. As amostras foram crivadas ( $d < 75 \mu m$ ) antes das medições.

## **3.2 Preparação e caracterização das amostras**

### **3.2.1 Preparação dos geopolímeros**

Durante a realização deste trabalho foram testadas várias formulações, de modo a estudar a influência da concentração do NaOH, da granulometria das cinzas volantes, da substituição parcial do NaOH pelo efluente alcalino e da adição de *dregs*, nas propriedades dos geopolímeros.

Antes de iniciar a produção dos provetes foi necessário preparar a solução de hidróxido de sódio (8 e 10 M). Após a elaboração da solução, a massa de cada ativador (NaOH silicato de sódio) foi determinada de acordo com as razões molares desejadas. Procedeu-se à mistura dos ativadores e efluente alcalino durante 5 min utilizando um misturador.

Enquanto a mistura dos ativadores decorria, o metacaulino e as cinzas volantes foram colocadas num saco de plástico e misturadas durante 1 min para garantir homogeneização. Salienta-se que todos os componentes sólidos foram previamente secos em estufa a 80 °C. Posteriormente colocaram-se os

componentes sólidos na misturadora e foi adicionado o ativador composto, sendo o tempo de mistura de 10 min (Figura 7a). Após a mistura, a pasta foi transferida para os moldes (Figura 7b), sendo estes colocados numa mesa vibratória durante 1min, com o intuito de remover as bolhas de ar existentes (Figura 7c). A cura dos provetes foi efetuada durante 24 h numa câmara climática (40 °C e 65% humidade relativa). Após este período de tempo os provetes foram desmoldados e curados à temperatura ambiente.



Figura 7- Equipamentos utilizados na produção dos provetes de geopolímeros: a) misturador intensivo, b) molde e c) mesa vibratória.

### 3.2.2 Temperatura durante a reação

Avaliou-se a temperatura das pastas geopoliméricas nas primeiras horas de cura após a mistura, como forma de estimar a intensidade e extensão da reação. Colocou-se um termopar na pasta, estando conectado a um dispositivo de aquisição de dados (Data Logger Switch Unit 34970A da Agilent). As análises decorreram numa câmara climática (Fitoclima 300 EP10 de Aralab), à temperatura de 40 °C. Usaram-se duas amostras de cada formulação.

### 3.2.3 Resistência à compressão

Os provetes retangulares, com 20 mm de largura e 40 mm de altura foram ensaiados (em séries de 3) numa máquina de ensaios mecânicos Shimadzu – Autograph AG-25 TA. O ensaio efetuou-se com a aplicação de 20 kN de carga

uniaxial, com velocidade constante de 0,5 mm/min até à rutura do material. Utilizou-se a seguinte equação para determinar a tensão de rutura por compressão:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$\sigma$ - tensão [MPa] ;

$F$ - força aplicada [N];

$A$ - área onde a força é aplicada [ $mm^2$ ].

### **3.2.4 Análise microestrutural**

Após os ensaios mecânicos, foi selecionada uma amostra de cada série e analisou-se a morfologia recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento. Fez-se também análises de EDS, com feixe de eletrões 25 keV, para semi-quantificar os elementos químicos presentes.

### **3.2.5 Análise morfológica**

Usou-se um microscópio Leica EZ4HD para analisar a morfologia dos geopolímeros. As amostras com 7 dias de cura foram cortadas numa máquina de corte de mesa, Struers Secotom 10. As imagens foram adquiridas pela câmara digital associada ao microscópio.

### **3.2.6 Determinação de fases cristalinas**

Os provetes geopoliméricos foram moídos e peneirados ( $d < 75 \mu m$ ), tendo-se excluído partículas de tamanho superior à abertura do crivo. A análise realizou-se num equipamento Rigaku GeigerflexD/Max-Series, em condições semelhantes às descritas aquando da caracterização dos componentes iniciais.



### 3.2.7 Densidade aparente, densidade absoluta, porosidade total e absorção de água

A absorção de água (AA) foi estimada em amostras curadas durante 7 e 28 dias, de acordo com o princípio de Arquimedes. Determinou-se a massa das amostras após secagem em estufa. Em seguida, as amostras foram imersas em água destilada durante 24h (ou até completa saturação das mesmas). Avaliou-se a massa nestas condições. A absorção de água foi calculada através da seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$M_{sat}$  - massa do provete saturado [g];

$M_s$  - massa do provete seco [g].

A densidade aparente foi medida pelo método geométrico e a densidade absoluta por um picnómetro de hélio (Multipycnometer, Quantachrome). A densidade aparente ( $\rho$ ) foi calculada recorrendo à seguinte expressão:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$m$  - massa do provete [g]

$v$  - volume do provete [ $cm^3$ ]

A porosidade total das amostras de geopolímeros foi calculada através da seguinte equação:

$$\text{Porosidade total (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{densidade aparente}}{\text{densidade absoluta}} \right) \right] * 100 \quad \text{Equação 9}$$

## 4 Discussão de resultados

### 4.1 Caraterização das matérias-primas

Na Figura 8 observa-se o espectro de raios X do metacaulino, que apresenta um elevado amorfismo típico deste material (banda pronunciada entre 20 e 30° (2θ)). Foram também identificadas fases cristalinas, nomeadamente quartzo, muscovite e anatase.

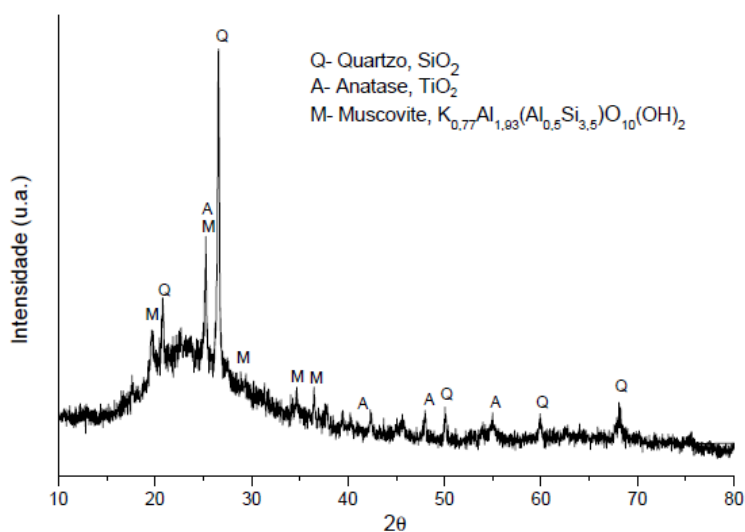


Figura 8- DRX do metacaulino.

Na Figura 9 é possível observar os espectros de raios X das cinzas volantes. Durante a realização deste trabalho as cinzas foram utilizadas de duas formas distintas: i) sem tratamento prévio; ii) crivadas a 63  $\mu\text{m}$ , excluindo as partículas de tamanho superior à abertura do crivo. Ambos os espectros mostram que as cinzas possuem um grau de cristalinidade elevado, sendo constituídas por quartzo, calcite e ilite. Observando os espectros, a diminuição da granulometria diminui a intensidade dos picos. Comparando o espectro de DRX do metacaulino e das cinzas volantes, é evidente o maior grau de amorfismo do metacaulino, sendo este um fator responsável pela sua maior reatividade [33].

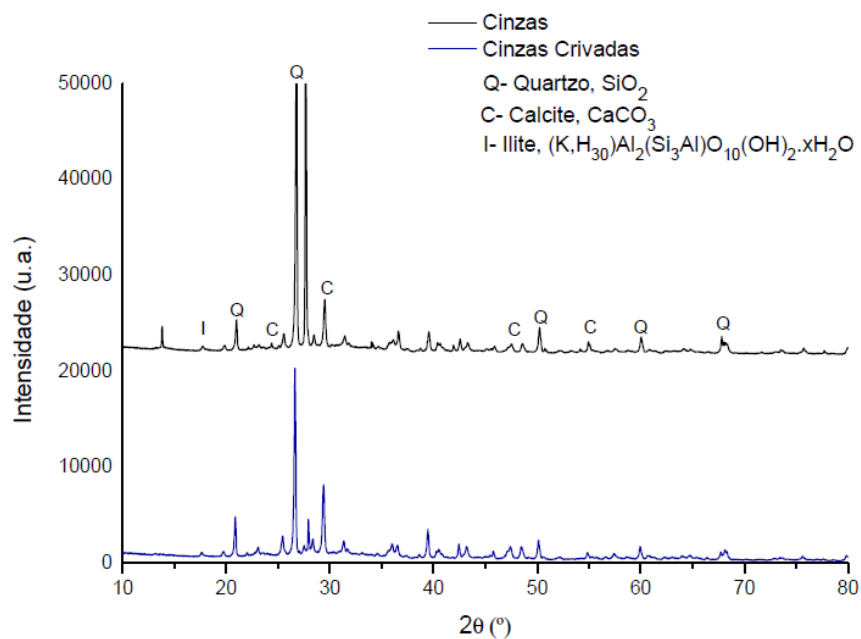


Figura 9- DRX das cinzas volantes: sem tratamento (em cima) e crivadas (em baixo).

Na Figura 10 observa-se o espectro de raios X dos *dregs*, que apresentam pirssonite como fase cristalina em destaque e outros picos de menor intensidade correspondentes às fases calcite e dashkovaite.

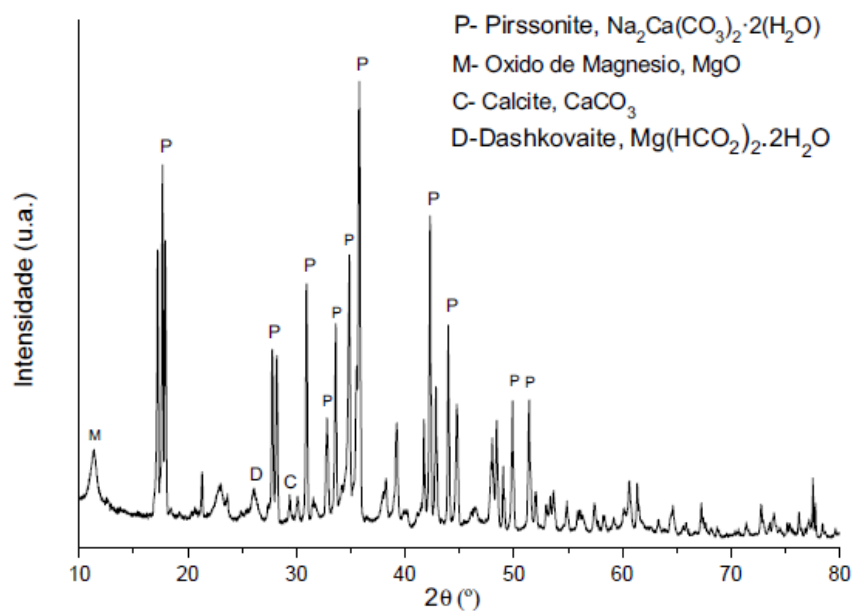


Figura 10- DRX dos *dregs*.

A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas sólidas (em teores ponderais), determinada por FRX. O metacaulino é constituído maioritariamente por  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ , 54,40 % e 39,40 %, respetivamente. Os *dregs* são constituídos por 23,78 % de  $Na_2O$ , 15,15 % de  $CaO$  e 10,52 % de  $SO_3$ . As cinzas volantes, não crivadas e crivadas, são compostas por  $SiO_2$  (34,02 % e 33,13 %, respetivamente),  $CaO$  (16,48 % e 22,20 %),  $Al_2O_3$  (13,38 % e 13,31 %) e por outros componentes em menor quantidade, tais como,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $MnO$  e  $TiO_2$ . Verifica-se que a diminuição da granulometria das cinzas volantes não altera de forma significativa os teores de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ . Contudo, salientam-se as variações no teor de  $CaO$  e de perda ao rubro. A diminuição da percentagem de perda ao rubro indica que as partículas de maiores dimensões (removidas com a crivagem) apresentavam um teor orgânico elevado. É de esperar que o aumento do teor de  $CaO$  afete a geopolimerização.

Tabela 1- Composição química do metacaulino, cinzas volantes e *dregs*.

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$MgO$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	$SO_3$	Perda ao rubro
<b>Metacaulino (%)</b>	54,40	39,40	-	0,14	1,03	0,10	1,55	1,75	-	2,66
<b>Cinzas (%)</b>	34,02	13,48	1,52	3,07	5,49	16,48	0,65	4,95	2,77	14,27
<b>Cinzas crivadas (%)</b>	33,13	13,31	1,68	3,35	5,67	22,20	0,71	5,32	3,87	7,05
<b>Dregs (%)</b>	2,16	2,65	23,78	8,13	0,89	15,15	0,03	0,68	10,52	34,33

As análises de EDS realizadas aos materiais em estudo apresentam-se nas Figuras 11 a 14. Os resultados obtidos para o metacaulino e dregs (Figuras 11 e 14) são coerentes com os resultados de FRX. Os espectros de EDS das cinzas volantes (com e sem tratamento) (Figuras 12 e 13) dão indicações distintas das determinações de FRX, atribuídas à heterogeneidade do materiais e, sobretudo, à falta de representatividade da pequena porção analisada no microscópio. A heterogeneidade das cinzas volantes foi já reportada anteriormente [34].

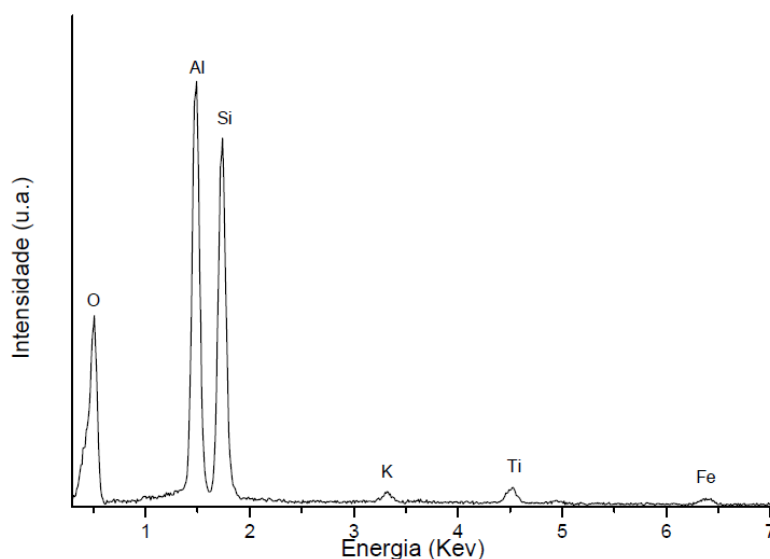


Figura 11- Espectro de EDS do metacaulino.

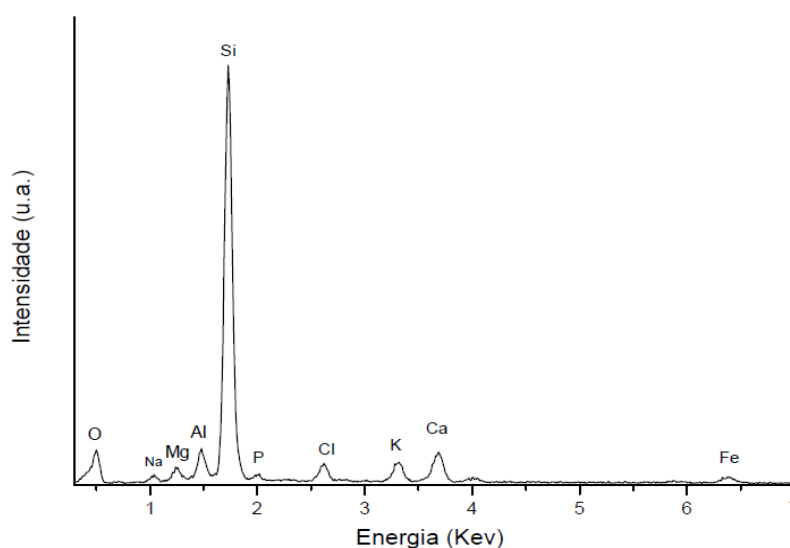


Figura 12- Espectro de EDS das cinzas volantes.

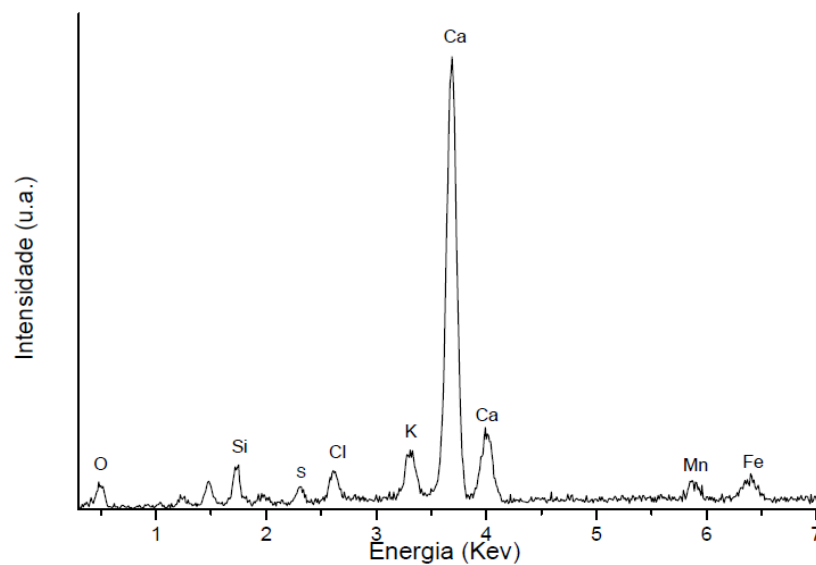


Figura 13- Espectro de EDS das cinzas volantes crivadas.

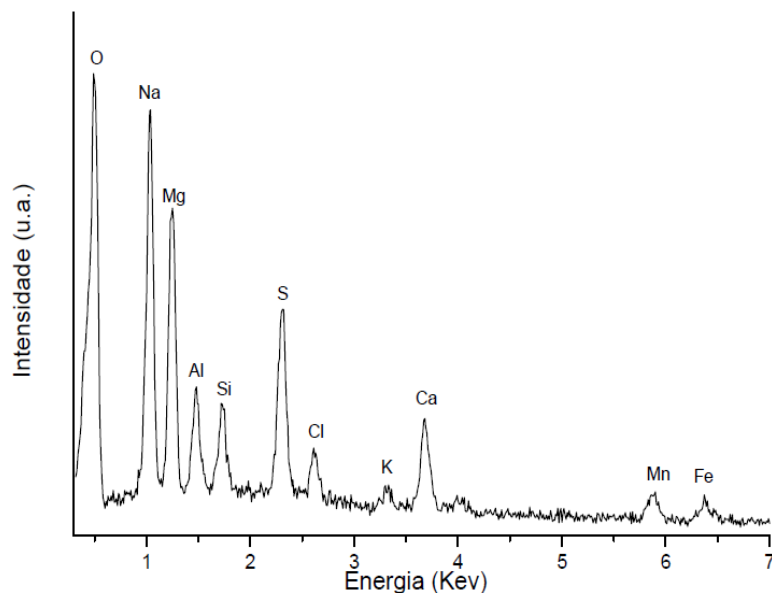


Figura 14- Espectro de EDS dos *dregs*.

Como é visível nas imagens de SEM, apresentadas na Figura 15, as partículas de metacaulino (Figura 15a) possuem tamanho reduzido, forma regular e mostram tendência para aglomerar. As partículas de cinzas volantes (Figura 15c) têm morfologia e tamanho mais diversificado. A operação de crivagem aumenta a uniformidade (Figura 15d). As partículas de *dregs* (Figura 15b) exibem algumas semelhanças com as de metacaulino, mas superior finura granulométrica.

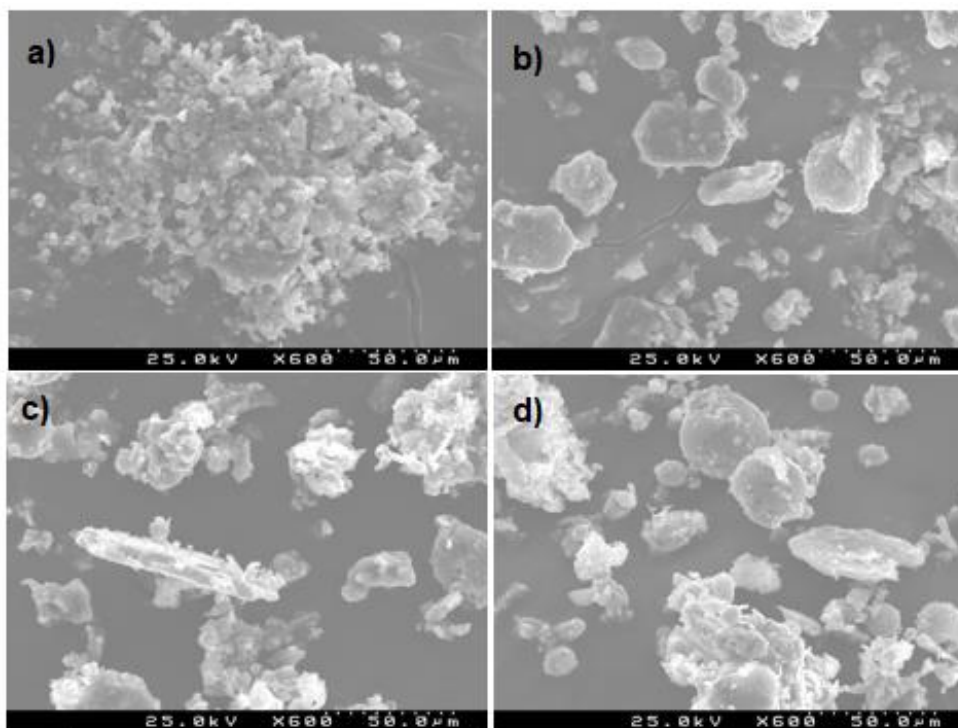


Figura 15- Imagens de MEV: a) metacaulino; b) *dregs*; c) cinzas volantes e d) cinzas volantes crivadas.

As curvas cumulativas (superior) de distribuição granulométrica dos percursos sólidos em estudo encontram-se na Figura 16. O metacaulino possui partículas de diâmetro inferior a 30  $\mu\text{m}$ , tamanho médio de 5,51  $\mu\text{m}$  e área superficial específica de 13,70  $\text{m}^2/\text{g}$ . Os *dregs* exibem um tamanho de grão também reduzido, com tamanho máximo de 25  $\mu\text{m}$  e médio de 4  $\mu\text{m}$ . As cinzas volantes apresentam uma granulometria mais grosseira, com partículas com tamanho até 800  $\mu\text{m}$ , enquanto o tamanho médio e a área superficial específica são iguais a 38,18  $\mu\text{m}$  e 12,71  $\text{m}^2/\text{g}$ , respetivamente. Como era esperado, a crivagem diminui de forma acentuada o tamanho das partículas, sendo o valor médio igual a 18,95  $\mu\text{m}$ . A diminuição da granulometria das cinzas aumenta a sua área superficial específica, o que pode aumentar a sua reatividade. No entanto, a redução granulométrica aumenta a tendência para aglomeração, o que explica o tamanho máximo superior a 63  $\mu\text{m}$ . Comparando a granulometria do metacaulino com a das cinzas volantes, observa-se claramente que o metacaulino é constituído por partículas mais finas. A menor granulometria do metacaulino irá também aumentar a reatividade do material [28].

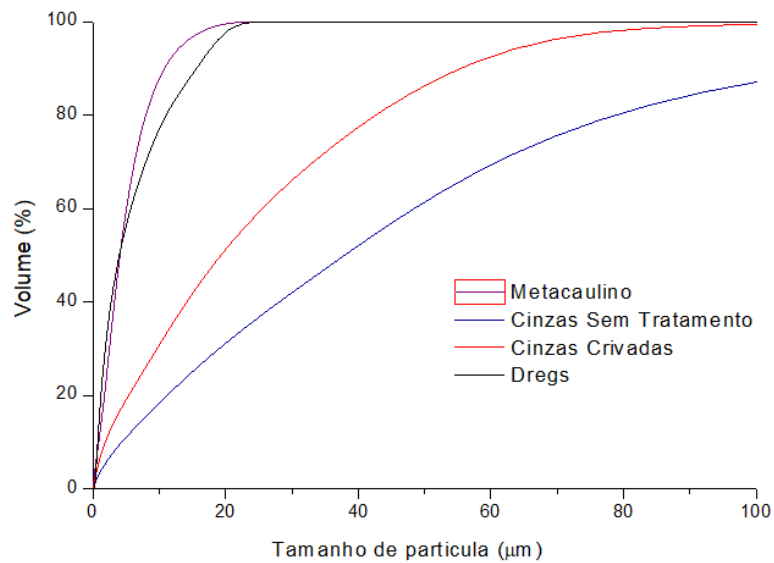


Figura 16- Distribuição granulométrica das partículas do metacaulino, cinzas volantes sem tratamento, cinzas volantes crivadas e *dregs*.

Os resultados da análise de ICP realizada ao efluente alcalino encontram-se na Tabela 2. O efluente é rico em sódio, sendo medidas concentrações menores de Si e Al. O valor de pH é 11.

Tabela 2- Composição química do efluente alcalino.

	Al	Si	Na
ICP (mg/L)	0,694	2,771	2775



## 4.2 Caraterização dos geopolímeros

### 4.2.1 Estudo da substituição parcial da solução de NaOH por efluente alcalino

#### 4.2.1.1 Influência do teor de efluente alcalino

A Tabela 3 apresenta as diferentes percentagens (mássicas) de efluente alcalino, em substituição de  $NaOH$ . As quantidades de silicato de sódio, de metacaulino (MC) e de cinzas volantes (CV) mantiveram-se constantes.

Tabela 3- Formulações testadas para estudar a utilização de efluente alcalino.

Mistura				
Ativadores (% massa)			Sólidos (% massa)	
Efluente	NaOH [10M]	Silicato D40	MC	CV
5,0	45,0	50,0	25,0	75,0
7,5	42,5			
10,0	40,0			
12,5	37,5			
15,0	35,0			
20,0	30,0			
Massa total de ativadores: 100g			Massa total de sólidos: 100g	

A Tabela 4 apresenta as razões molares dos óxidos que influenciam a reação de geopolimerização para as várias formulações. Como não existiram variações nas massas de sólidos utilizados, a razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$  manteve-se constante. Devido à alteração do teor de  $Na_2O$ , presente na solução de hidróxido de sódio, as restantes razões molares variam, verificando-se um decréscimo relacionado com a diminuição da percentagem de hidróxido de sódio (ou aumento da percentagem de efluente).

Tabela 4- Razões molares das diferentes formações.

Percentagem de Efluente	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
5,0	1,42	0,31	4,54	13,67
7,5	1,36	0,30		14,20
10,0	1,31	0,29		14,77
12,5	1,26	0,28		15,38
15,0	1,21	0,27		16,05
20,0	1,10	0,24		17,58

## a) Caracterização calorimétrica das pastas geopoliméricas

Esta análise foi efetuada para duas das composições apresentadas na Tabela 4, as que contêm 10,0 e 12,5 % de efluente. Esta seleção teve por base o desempenho mecânico que será discutido na secção seguinte. A evolução da temperatura das amostras durante as primeiras 10 horas de cura encontra-se representada na Figura 17, enquanto a Tabela 5 indica a temperatura máxima registada ( $T_{max}$ ) e o tempo necessário para a alcançar.

Tabela 5-Temperatura máxima atingida e tempo necessário para a atingir.

Efluente (%)	10,0	12,5
$T_{max}$ (°C)	51,26	50,16

A Figura 17 mostra um pico nas primeiras 4 horas, associado às reações de policondensação [35]. A temperatura máxima atingida diminui com o aumento do teor de efluente alcalino o que sugere uma menor extensão da reação de geopolimerização. Segundo *Novais et al.*, que estudou o comportamento calorimétrico de pastas geopoliméricas à base de cinzas e metacaulino contendo um agente expensor, a intensidade, a amplitude e a posição temporal dos picos revelam a influência da concentração do ativador e do teor de água na geopolimerização [35]. O mesmo trabalho mostrou que o aumento da molaridade da solução de *NaOH* aumenta a velocidade da reação de geopolimerização devido ao aumento do teor de *Na<sub>2</sub>O*, enquanto o aumento do teor de água diminui a reatividade. Assim, a diminuição da  $T_{max}$  observada, pode ser explicada pela diminuição do teor de *Na<sub>2</sub>O* quando se aumenta o teor de efluente alcalino.

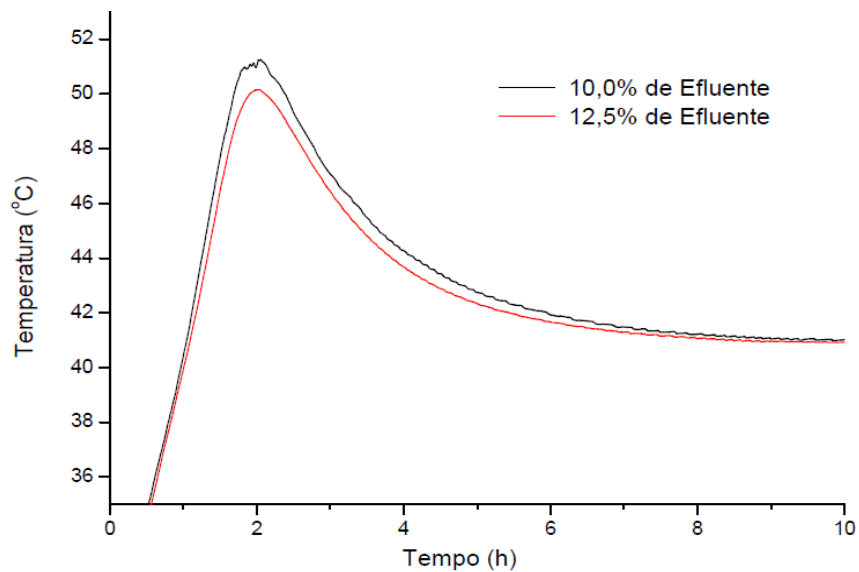


Figura 17- Influência do teor de efluente na evolução da temperatura de pastas geopoliméricas.

b) Resistência à compressão, densidade aparente e absorção de água dos geopolímeros

A Figura 18 apresenta os valores da resistência à compressão das amostras produzidas com diferentes tempos de cura. Para incorporações até 12,5 % de efluente a resistência aumenta significativamente durante os primeiros sete dias de cura, contudo para níveis superiores de incorporação verifica-se uma pequena diminuição entre o 1º e o 7º dia, o que sugere uma modificação da natureza do gel formado.

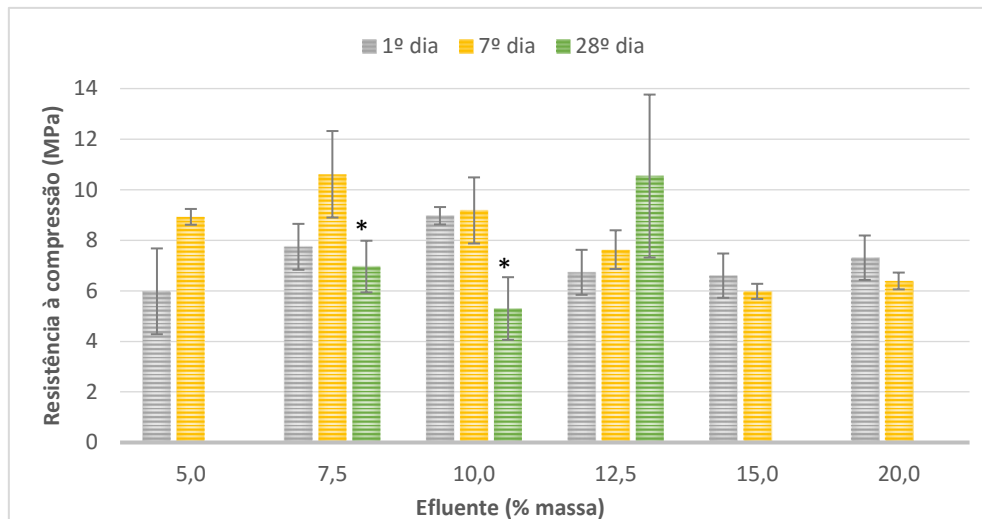


Figura 18 - Evolução da resistência à compressão em função do tempo com o teor de efluente em substituição parcial do  $NaOH$  [10M].

Durante a produção dos provetes verificou-se que a viscosidade diminuiu com o aumento do teor de efluente. Esta diminuição está relacionada com a diminuição do valor de pH do meio, que reduz/atrasa a solubilidade da sílica e da alumina, alterando assim a cinética de dissolução [38]. A fase de polimerização e consequentemente a extensão da reação de geopolimerização são então afetadas. De facto, foi possível verificar que o tempo de presa das pastas aumentava significativamente com o aumento do teor de efluente, o que sugere redução da velocidade das reações de geopolimerização. Verificou-se também que a menor viscosidade da pasta geopolimérica permite aumentar a homogeneidade das misturas, podendo, de forma indireta, aumentar a resistência das amostras após a cura. Quando o teor de efluente alcalino é superior a 15 % e devido ao efeito de diluição [39] a resistência mecânica diminui ao longo do tempo (nos primeiros 7 dias) o que indica que os produtos de geopolimerização formados não são ainda estáveis.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos realizados com 7 dias de cura, foram seleccionadas as composições para as quais seria avaliada a resistência à compressão para tempos de cura mais longos (28 dias), nomeadamente as composições contendo 7,5, 10,0 e 12,5 % de efluente. A formulação contendo 5,0 % de efluente foi descartada, apesar de ter apresentado

uma resistência mecânica interessante, uma vez que neste estudo se pretendia maximizar a incorporação de efluente nas composições. Quanto às composições contendo 15,0 e 20,0 % foram descartadas para a fase seguinte devido à supracitada diminuição da resistência à compressão durante os primeiros dias de cura.

As três composições estudadas exibiram resultados distintos no que diz respeito à evolução da resistência mecânica até ao 28º dia de cura. Observou-se um decréscimo acentuado da resistência à compressão para as composições contendo 7,5 e 10,0 % de efluente, enquanto a composição contendo 12,5 % de efluente mostrou ganho significativo de resistência, de 7,63 MPa (7º dia) para 10,54 MPa (28º dia), o que se traduz num aumento de cerca de 38%. O decréscimo da resistência nas composições contendo 7,5 e 10,0 % de efluente foi atribuído à formação de eflorescências na superfície das amostras (as amostras que apresentaram eflorescências foram assinaladas com um \* no gráfico da Fig. 18). Consultando as razões molares  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentadas na Tabela 4 verifica-se que nestas composições esta razão molar é muito elevada (entre 1,36 e 1,42). Assim o aparecimento de eflorescências mostra que existe um desequilíbrio de cargas entre o catião alcalino e o alumínio [21]. A existência de eflorescências diminui a resistência mecânica, provocando a desagregação progressiva das amostras.

A Figura 19 apresenta micrografias de MEV e o correspondente espectro de EDS da superfície de uma amostra utilizada no teste de absorção de água realizado ao sétimo dia de cura. A formação de eflorescências nas formulações com 7,5 e 10,0 % de efluente só foi visível macroscopicamente para tempos de cura superiores a este período, contudo a análise química efetuada por EDS revelou uma expressiva quantidade de sódio na composição dos geopolímeros antes desse período de tempo (áreas brilhantes da Figura 19a). Com o aumento do tempo de cura o sódio em excesso migrou para a superfície das amostras reagindo com o dióxido de carbono atmosférico o que explica as eflorescências observadas (Figura 20) [24]. De facto, o aparecimento de eflorescências em geopolímeros é um potencial problema [23, 27], que pode ser superado, por exemplo, pelo ajuste apertado das composições. Neste sentido a formulação

contendo 12,5 % de efluente, cuja razão molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,26$ , apresenta-se como uma alternativa viável para a incorporação do efluente alcalino. Apesar desta composição apresentar uma resistência ao 1º dia inferior às demais, com o decorrer do tempo de cura verifica-se ganho significativo de resistência, o que sugere a formação de produtos estáveis. A ausência de eflorescências nesta amostra explica-se pela menor percentagem de NaOH utilizada, consequentemente menor teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  (ver Tabela 4). O menor teor de sódio na composição comprova-se pelo EDS apresentado na Figura 19c).

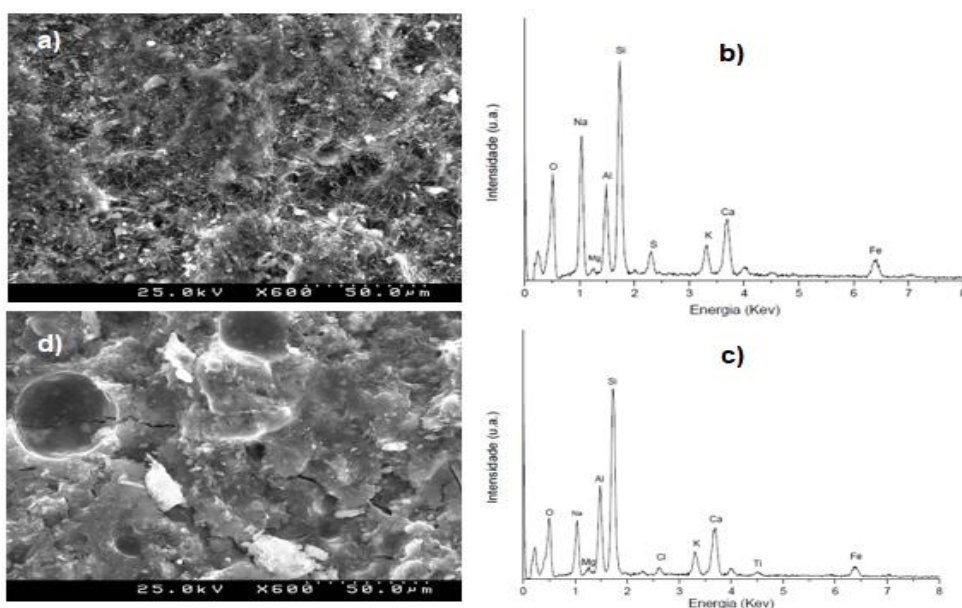


Figura 19- Imagens de MEV e espectros de EDS das formulações com a) MEV da amostra com 7,5 % de efluente b) EDS da amostra com 7,5 % de efluente e c) EDS da amostra com 12,5% de efluente e d) MEV da amostra com 12,5% de efluente.



Figura 20- Imagem de amostras contendo 7,5% de efluente e que desenvolvem eflorescências.

A Figura 21 apresenta a variação da densidade aparente das amostras com o tempo de cura. Independentemente da composição, as diferenças de densidades entre as amostras são reduzidas, mas registra-se uma diminuição entre 1 e 7 dias de cura, conciliável com a libertação de água das amostras, seguida de decréscimo menos acentuado até ao 28º dia de cura. A água tem um papel fundamental durante o processo de mistura e dissolução, sendo depois libertada ao longo do tempo durante a etapa de policondensação [34]. A densidade absoluta da amostra preparada com 12,5% de efluente é de 2,23 g/cm<sup>3</sup> e a porosidade total (determinada utilizando a equação 9) é igual 47,98%. O valor da densidade aparente da amostra com 12,5% de efluente é próximo do reportado na literatura para geopolímeros à base de metacaulino e cinzas, sem utilização de efluente alcalino (1,21 ± 0,03 g/cm<sup>3</sup>) [34]. Salienta-se que nesta composição foram incorporados dois resíduos em quantidades significativas: 75% (massa) de cinzas volantes, ao invés do aluminossilicato comercial (metacaulino), e 12,5 % de efluente alcalino como substituto de NaOH. A resistência mecânica deste material (superando 10 MPa) ao 28º dia de cura pode permitir a sua utilização em aplicações estruturais.

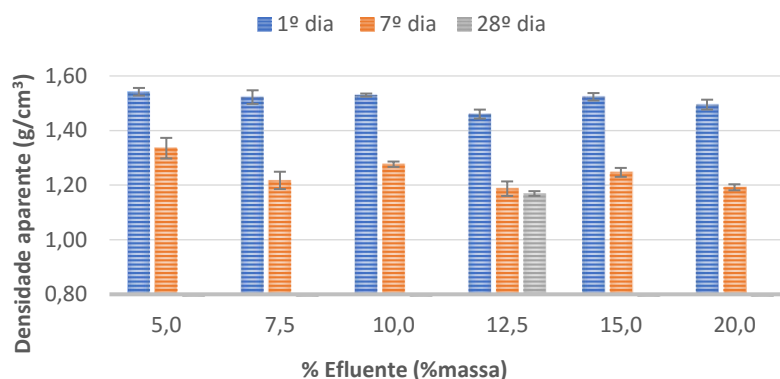


Figura 21- Variação da densidade aparente dos geopolímeros com o tempo de cura.

Na Tabela 6 estão indicados os valores de absorção de água das amostras curadas 7 dias, que podem ser associados à porosidade aberta do material. Os valores obtidos não apresentam uma tendência bem definida, contudo verifica-se que a composição contendo 5,0 % de efluente apresenta menor absorção de água comparativamente com as demais composições. As

micrografias óticas, apresentadas na Figura 22, confirmam a existência de maior número de poros na amostra contendo 12,5 % de efluente, comparativamente com a composição contendo 5,0 % de efluente, respondendo pelo valor superior de absorção de água (27,32 %).

Tabela 6- Percentagem de absorção de água após 7 dias de cura.

<b>Efluente (%)</b>	<b>AA (%)</b>
<b>5,0</b>	20,80 ± 0,89
<b>7,5</b>	27,44 ± 0,51
<b>10,0</b>	21,27 ± 0,37
<b>12,5</b>	27,32 ± 1,92
<b>15,0</b>	22,71 ± 0,16
<b>20,0</b>	29,27 ± 0,64

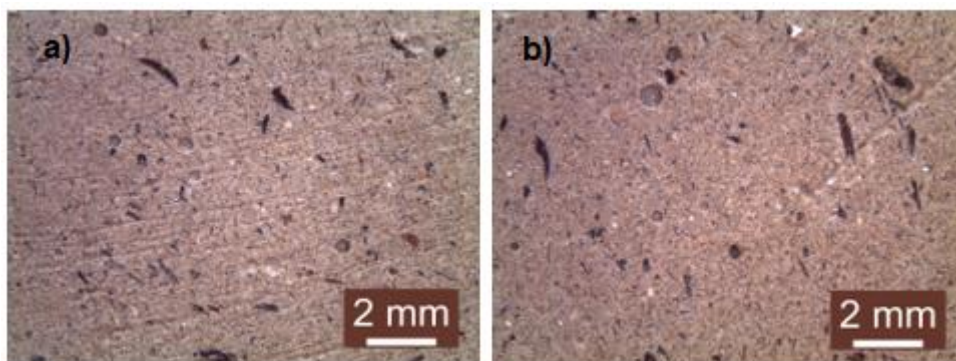


Figura 22- Micrografias óticas das amostras com a) 5,0 % de efluente e b) 12,5 % de efluente.



#### 4.2.1.2 Influência do teor de água

Com o intuito de perceber melhor a influência do efluente alcalino na geopolimerização, foram produzidas novas formulações onde a solução de  $NaOH$  foi parcialmente substituída por água destilada ao invés do efluente alcalino, como na secção anterior. Estas novas composições pretendem mostrar que o desempenho das amostras anteriores se deve ao teor de sódio aportado pelo efluente alcalino, e não apenas ao aumento da trabalhabilidade das formulações devido à diminuição da razão sólido/líquido.

##### a) Caracterização calorimétrica das pastas geopoliméricas

Na Figura 23 observa-se a evolução da temperatura durante as primeiras 10h do processo de geopolimerização, de formulações contendo diferentes teores de água. A Tabela 7 indica a  $T_{max}$  e o tempo necessário para a alcançar. Apesar da variação não ser linear, observa-se uma diminuição da  $T_{max}$  quando o teor de água nas composições aumenta, sendo a queda acentuada quando o teor de água é superior a 5,0 %. Comparando as amostras contendo 10,0 e 12,5 % de água, com as preparadas com iguais quantidades de efluente (ver tabela 5) observa-se uma diminuição de  $T_{max}$  e um aumento do tempo necessário para a atingir. Estes resultados sugerem diferente reatividade entre os sistemas, demonstrando o potencial do efluente como ativador alcalino.

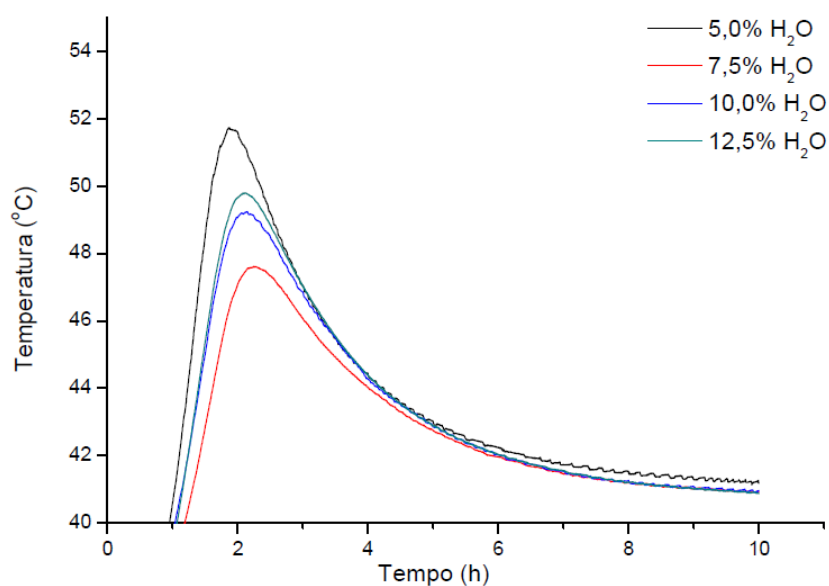


Figura 23- Influência do teor de água na geopolimerização.

Tabela 7- Tempo e temperatura máxima da geopolimerização tendo em conta o teor de água.

H <sub>2</sub> O (%)	12,5	10,0	7,5	5,0
<b>Tmax (°C)</b>	49,80	49,24	47,61	51,73
<b>Tempo (h)</b>	2,08	2,15	2,25	1,9

b) Resistência à compressão, densidade aparente e absorção de água dos geopolímeros

A Figura 24 mostra os valores da tensão de rutura à compressão de amostras curadas durante 7 dias, em que a solução de *NaOH* 10M foi parcialmente substituída por água. Para comparação, mostram-se também os valores das amostras preparadas com efluente alcalino, que genericamente tendem a ser superiores. Esta tendência mantém-se para tempos mais prolongados. De facto, a resistência à compressão ao 28º dia para a composição contendo 12,5 % de água é de 7,77 MPa, enquanto a composição contendo igual percentagem de efluente apresenta 10,54 MPa, o que corresponde a um acréscimo de cerca de 36%.

Os resultados mostram uma diminuição da resistência à compressão quando o teor de água aumenta. A composição contendo 15,0 % não segue a

tendência anterior, o que poderá estar associado à heterogeneidade das cinzas volantes. De qualquer modo, a tendência aqui observada (diminuição da resistência mecânica quando se aumenta o teor de água nas composições) está de acordo com o estudo de *Novais et al.* [35]. Os autores verificaram que a adição crescente de água às formulações reduz fortemente a resistência à compressão. O aumento da percentagem de água provoca a diluição do ativador e diminui a razão sólido/líquido [21].

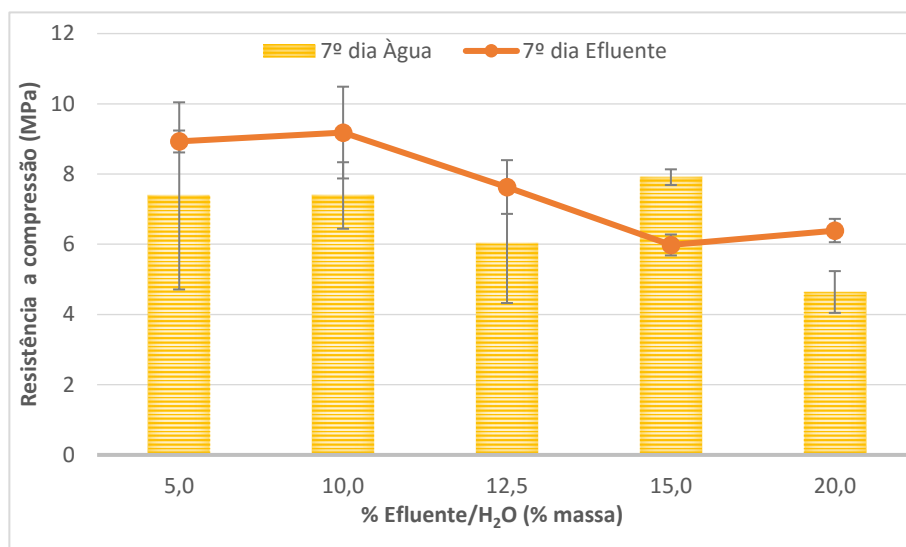


Figura 24- Evolução da resistência à compressão em função do tempo com o teor de efluente e água em substituição parcial do NaOH 10M.

A Figura 25 apresenta micrografias de MEV e correspondentes espectros de EDS das amostras preparadas com distintos teores de água e curadas durante 7 dias. Como era previsível pela análise das razões molares, a formulação contendo 5,0% de água apresenta níveis elevados de sódio, registrando-se diminuição significativa na concentração deste elemento quando se reduz a quantidade de NaOH usada em 12,5 %.

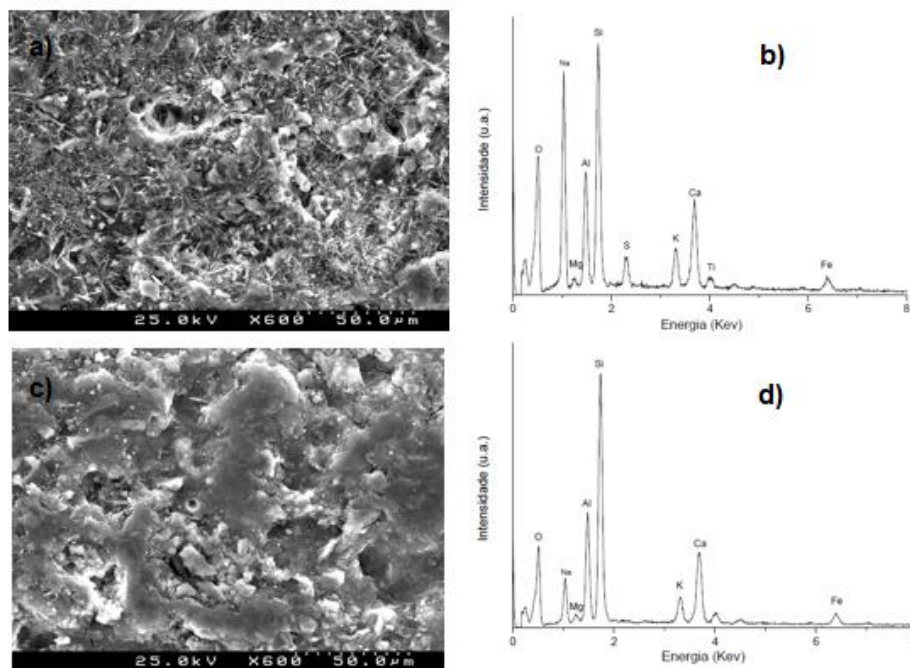


Figura 25- Imagens de MEV e espectros de EDS das formulações com (a-b) 5,0 % de água e (c-d) 12,5% de água.

A variação da densidade aparente das amostras em função do tempo de cura segue a mesma tendência das amostras preparadas com efluente alcalino. As diferenças entre as densidades para os dois sistemas (contendo água ou efluente alcalino) são pequenas, por exemplo a composição contendo 12.5 % água apresenta uma densidade aparente de  $1,14 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a composição preparada com idêntico teor de efluente apresenta densidade aparente de  $1,17 \text{ g/cm}^3$ . Do mesmo modo a densidade absoluta desta composição ( $2,23 \text{ g/cm}^3$ ) e a porosidade total (48,88 %) são também semelhantes.

A Figura 26 apresenta os espectros de DRX das amostras preparadas com 12,5 % de efluente e de água após 28 dias de cura. Os espectros são semelhantes, indicando que a substituição por efluente ou por água não interfere na composição mineralógica das amostras. Ambos os espectros apresentam uma banda entre  $20$  e  $38^\circ (2\theta)$ . Comparativamente com o espectro do metacaulino esta banda encontra-se ligeiramente deslocada para valores superiores de  $2\theta$ . O deslocamento está relacionado com a formação de novas fases amorfas durante a geopolimerização [35].

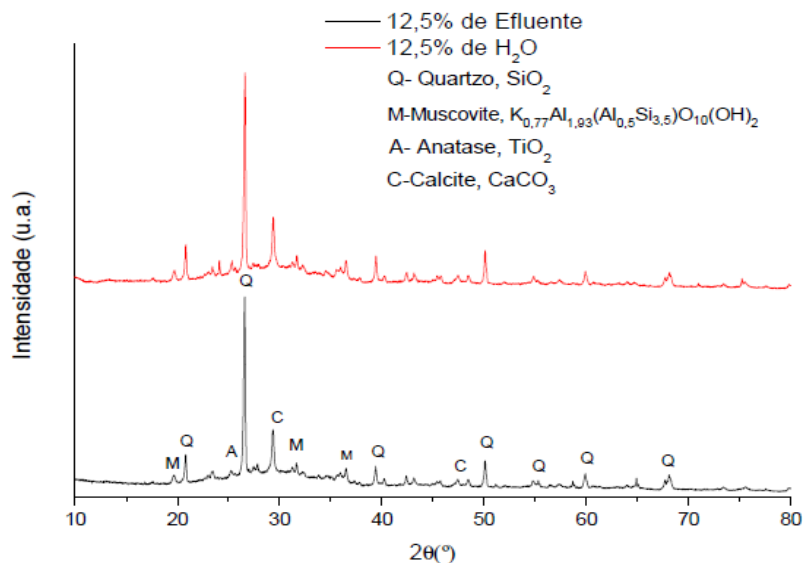


Figura 26- Espectros de DRX dos geopolímeros com substituição parcial da solução NaOH por água e efluente.

#### 4.2.1.3 Influência da concentração de hidróxido de sódio

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração da solução de hidróxido de sódio nas propriedades dos geopolímeros, foram preparadas formulações utilizando uma solução de 8 M de  $NaOH$ . Prepararam-se também formulações utilizando uma concentração de 12 M, contudo a reatividade era muito elevada e as amostras endureciam (tempo de presa diminuto) antes de ser possível preencher os moldes. O excesso de íons  $OH^-$  em solução, proveniente da elevada concentração de  $NaOH$ , promove a precipitação de aluminossilicatos no estágio inicial do processo reativo [35].

Tal como anteriormente, a solução de  $NaOH$  foi parcialmente substituída por efluente alcalino. As razões molares das formulações apresentam-se na Tabela 8 e como seria de esperar a diminuição da molaridade do  $NaOH$  diminui a razão molar  $Na_2O/Al_2O_3$  (ver Tabela 4).

Tabela 8- Razões molares das diferentes formulações com NaOH 8M.

Efluente (%)	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
0,0	1,35	0,29	4,5	14,91
5,0	1,25	0,28		15,04
7,5	1,21	0,27		15,12
10,0	1,18	0,26		15,20
12,5	1,12	0,25		15,31

Na Figura 27 estão indicados os valores de resistência à compressão das formulações produzidas com solução de 8 M NaOH. A formulação preparada sem adição de efluente (padrão) possui 7,81 MPa de tensão de rutura após 7 dias de cura. A substituição do agente alcalino comercial pelo efluente industrial induziu diminuição na resistência dos provetes, embora a amostra contendo 12,5 % de efluente não mostre perda expressiva (7,13 MPa), o que confirma que o efluente pode ser incorporado em quantidades controladas em formulações geopoliméricas.

Os resultados mostram ainda que a diminuição da molaridade da solução de hidróxido de sódio (de 10 para 8 M) causa decréscimo da resistência mecânica das amostras, atribuída à menor extensão da reação de geopolimerização por minimização da dissolução de sílica e alumina reativa dos precursores [21, 34]. Os resultados obtidos estão de acordo com estudos realizados anteriormente [21, 34], que mostram uma diminuição da resistência à compressão quando se baixa a molaridade do ativador alcalino.

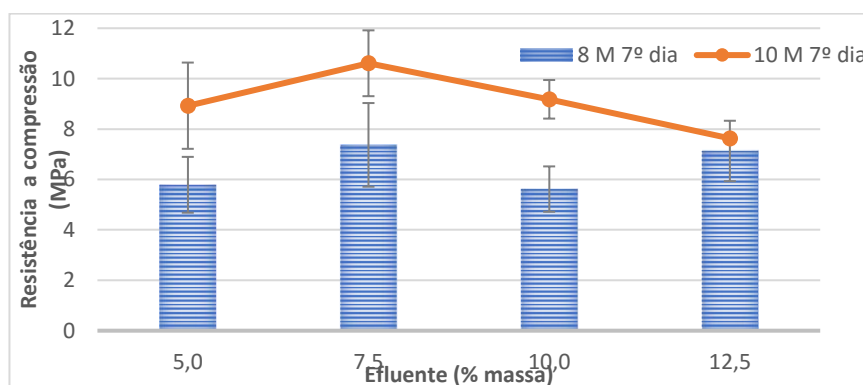


Figura 27- Evolução da resistência à compressão em função do tempo com o teor de efluente em substituição parcial do NaOH de 8 e 10M.

As micrografias de MEV e os correspondentes espectros de EDS de duas das composições ensaiadas apresentam-se na Figura 28. Através das análises de EDS verifica-se uma redução significativa do teor de sódio nestas formulações, comparativamente com as formulações onde se utilizou uma solução de 10 M NaOH, não havendo formação de eflorescências. De facto, o teor de *Na* é inferior ao teor de *Al*, garantindo-se que a razão *Na/Al* é inferior a 1. Estes resultados sugerem que a razão *Na/Al* pode ser controlada pela manipulação da composição da mistura [21] o que permite evitar o aparecimento de eflorescências.

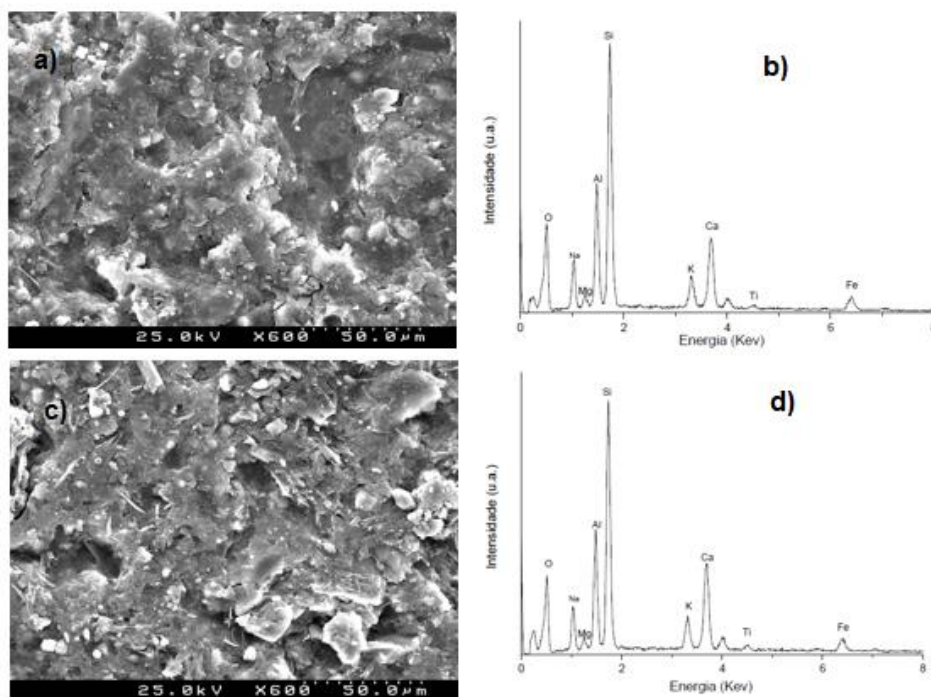


Figura 28- Imagens de MEV e espectros de EDS dos geopolímeros com NaOH 8M com substituição parcial por (a-b) 5% de efluente e (c-d) 7,5% de efluente.

A variação de densidade aparente das amostras com o tempo de cura apresenta-se na Figura 29. A densidade das amostras contendo efluente e curadas durante 7 dias é menor do que as preparadas com ativador comum (1,25 g/cm<sup>3</sup>). O valor diminui com o aumento do teor de efluente (até 1,15 g/cm<sup>3</sup> para a amostra preparada com 12,5 % de efluente). A densidade das amostras preparadas com uma solução de 8 M NaOH é inferior à obtida quando se usou uma solução mais concentrada (10 M), o que se pode atribuir: i) à diferente taxa de geopolimerização; ou ii) à maior porosidade das amostras. De facto, a absorção de água das composições preparadas com 8 M NaOH (ver Tabela 9) é

superior à obtida quando se utiliza maior molaridade de NaOH. Outros estudos mostraram a mesma tendência de aumento da absorção de água e porosidade, e diminuição da densidade aparente, quando se utiliza um ativador com menor concentração [22].

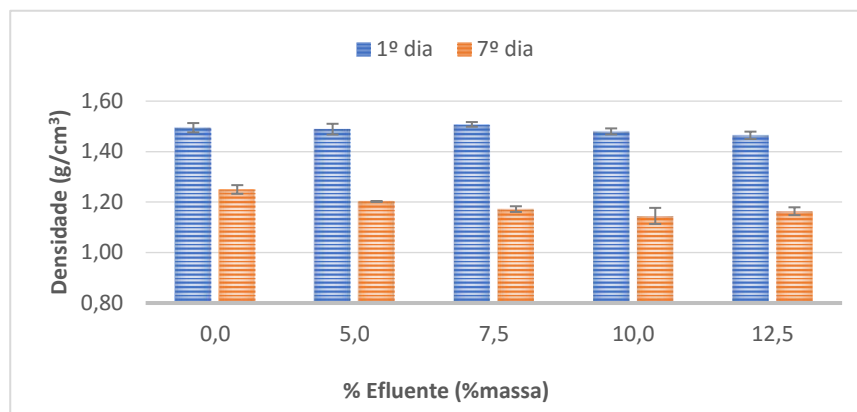


Figura 29- Variação da densidade dos geopolímeros com NaOH 8M.

Tabela 9- Percentagem de absorção de água das amostras com NaOH 8M.

Efluente (%)	AA (%)
0	23,43 ± 1,01
5	27,42 ± 0,87
7,5	28,74 ± 0,83
10	30,83 ± 0,44
12,5	31,21 ± 1,35

## 4.2.2 Estudo da incorporação de cinzas volantes na geopolimerização

### 4.2.2.1 Influência da granulometria das cinzas volantes

As cinzas volantes são constituídas por partículas de forma e composição irregular, por isso foi considerado relevante estudar a influência da granulometria nas propriedades dos geopolímeros produzidos. Para o efeito foram preparadas



novas formulações utilizando cinzas crivadas a 63  $\mu\text{m}$ . A percentagem mássica dos ativadores e dos componentes sólidos foi mantida constante (ver Tabela 3).

Na Tabela 10 apresentam-se as razões molares das formulações nas quais foram utilizadas cinzas com granulometria inferior a 63  $\mu\text{m}$ . As razões molares não variaram significativamente em relação às formulações onde se utilizaram cinzas sem tratamento (ver tabela 4), o que se explica pela sua composição química semelhante.

Tabela 10- Razões molares das diferentes formulações com cinzas crivadas.

Efluente (%)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
5,0	1,44	0,32	12,83	4,5
7,5	1,39	0,31	12,91	
10	1,34	0,30	13,00	
12,5	1,28	0,28	13,11	

#### a) Caracterização calorimétrica das pastas geopoliméricas

A Figura 30 mostra a evolução da temperatura das pastas durante as primeiras 10 h de reação, enquanto a Tabela 11 indica o valor de  $T_{max}$  e o tempo necessário para a alcançar. O comportamento das formulações contendo entre 5,0 e 10,0 % de efluente segue a tendência esperada, diminuição da temperatura máxima à medida que aumenta a percentagem de incorporação de efluente. Por outro lado, a composição contendo 12,5 % apresenta  $T_{max}$  mais elevada, o que não seria de esperar, podendo sugerir a existência de erro experimental (por exemplo: diferente volume de pasta analisado ou diferente posicionamento do termopar no calorímetro). Ainda assim é possível comparar a formulação contendo 10,0 % com a preparada utilizando igual quantidade de efluente, mas contendo cinzas sem tratamento (crivagem). Para esta composição o valor de  $T_{max}$  atingido foi de cerca de 47 °C quando se crivou as cinzas volantes, sendo de aproximadamente 51 °C quando se usaram cinzas sem pré-tratamento.

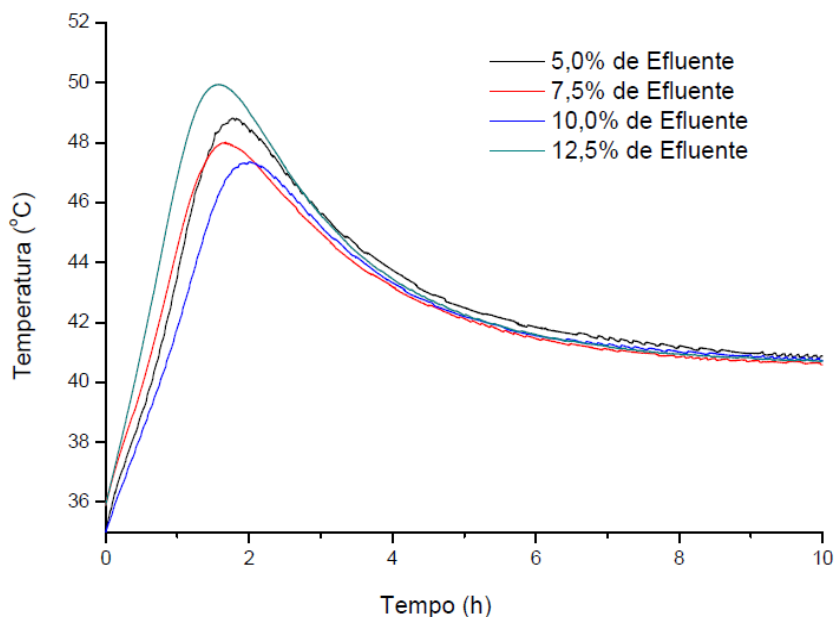


Figura 30- Influência da granulometria das cinzas volantes na geopolimerização.

Tabela 11- Tempo e temperatura máxima da geopolimerização utilizando cinzas crivadas.

<b>Efluente (%)</b>	<b>5,0</b>	<b>7,5</b>	<b>10,0</b>	<b>12,5</b>
<b>Tmax (°C)</b>	48,82	48,02	47,36	49,94
<b>Tempo (h)</b>	1,77	1,67	2,01	1,58

b) Resistência à compressão, densidade aparente e absorção de água dos geopolímeros

Apesar das diferenças detetadas na calorimetria, os valores de resistência à compressão das amostras preparadas com cinzas crivadas (CV 63) e sem pré-tratamento (CV) (ver Figura 31) são semelhantes. Salienta-se o caráter preliminar deste estudo, envolvendo apenas amostras curadas durante 7 dias. O melhor esclarecimento do efeito da granulometria das cinzas requer a análise de amostras com superiores tempos de cura, sendo expetável um aumento de reatividade e ganho de resistência mecânica com o uso de material mais fino [32]. Para além do ganho de reatividade pode haver aumento de compacidade nas amostras preparadas com material mais fino [32]. Por outro lado, o uso do resíduo tal qual é gerado encerra ganhos de tempo, económicos e ambientais (poupança de energia e emissões de CO<sub>2</sub>).

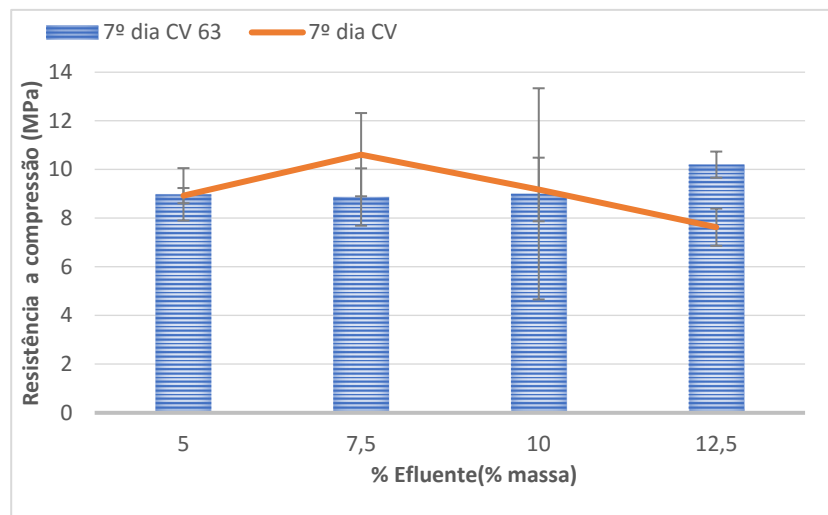


Figura 31- Evolução da resistência à compressão em função do tempo das amostras com cinzas normais e crivadas

As micrografias de MEV e os correspondentes espectros de EDS de duas das composições ensaiadas ao 7º dia cura apresentam-se na Figura 32. Apesar da diferença menor na composição mineralógica dos dois tipos de cinzas, as amostras produzidas com cinzas crivadas não apresentam eflorescências. Estes resultados sugerem que controlando a granulometria das cinzas pode controlar-se o aparecimento deste problema.

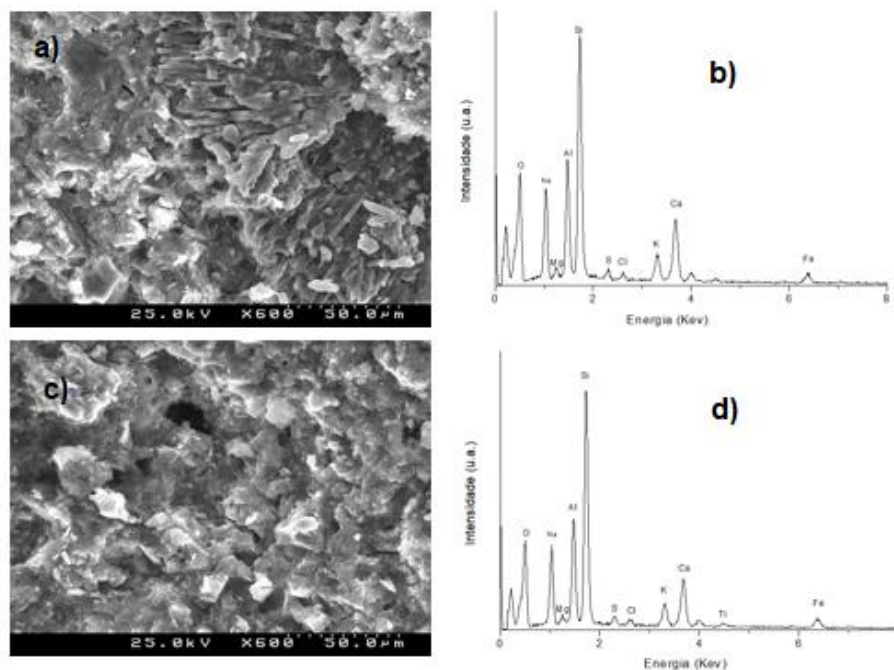


Figura 32- Imagens de MEV e espectros de EDS das amostras com (a-b) 5% de efluente e (c-d) 7,5% de efluente, contendo cinzas crivadas.

Em relação à variação da densidade com o decorrer do tempo de cura, as formulações produzidas com cinzas crivadas apresentam a mesma tendência de diminuição nos primeiros 7 dias de cura, relacionado com a perda de água. A granulometria das cinzas não altera de forma significativa os valores de densidade aparente das amostras.

A Tabela 12 apresenta os valores de absorção de água das amostras curadas 7 dias. Os valores das amostras contendo cinzas de menor granulometria são menores que os das amostras preparadas com cinzas não crivadas. Este efeito está relacionado com a superior compactidade e homogeneidade das primeiras (Figura 33).

Tabela 12- Percentagem de absorção de água dos geopolímeros produzidos com cinzas crivadas.

<b>Efluente (%)</b>	<b>AA (%)</b>
<b>5,0</b>	22,01 ± 2,38
<b>7,5</b>	21,27 ± 0,69
<b>10,0</b>	21,28 ± 0,99
<b>12,5</b>	25,13 ± 0,44

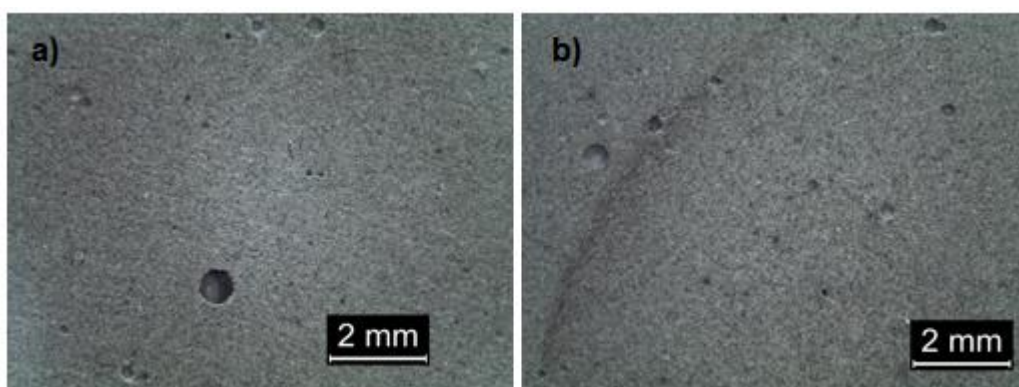


Figura 33- Micrografias óticas dos geopolímeros produzidos com a) 5% de efluente e b) 12,5% de efluente.

#### 4.2.2.2 Influência do teor de cinzas volantes

Foram preparadas quatro novas formulações de modo a estudar a influência do teor de cinzas volantes nas propriedades dos geopolímeros produzidos. Na Tabela 13 apresenta-se a composição de cada mistura. A percentagem mássica dos ativadores foi mantida constante (ver Tabela 3). Na produção destas amostras e para tentar diminuir a porosidade das mesmas foi utilizada uma mesa vibratória após a mistura dos componentes (os provetes foram vibrados por 1 min).

Tabela 13- Formulações com a diferente percentagem de metacaulino, cinzas volantes e efluente alcalino.

Mistura					
Ativadores (% massa)			Sólidos (% massa)		
Efluente	NaOH [10M]	Silicato D40	MC	CV	Formulações
10,0	40,0	50	25	75	F01
10,0	40,0	50	50	50	F1
10,0	40,0	50	70	30	F2
12,5	37,5	50	25	75	F02
12,5	37,5	50	50	50	F3
12,5	37,5	50	70	30	F4
Massa total de ativadores: 100g			Massa total de sólidos: 100g		

A Tabela 14 fornece as razões molares das novas formulações preparadas. O aumento do teor de metacaulino enriqueceu a mistura em  $Al_2O_3$ , enquanto a diminuição da percentagem de cinzas reduziu as quantidades de  $Na_2O$  e de  $SiO_2$ .

Tabela 14- Razões molares das formulações com diferente razão entre metacaulino e cinzas volantes.

Formulações	$Na_2O/Al_2O_3$	$Na_2O/SiO_2$	$H_2O/Na_2O$	$SiO_2/Al_2O_3$
F1	0,97	0,26	13,41	3,8
F2	0,79	0,24	13,74	
F3	0,93	0,25	13,54	3,4
F4	0,76	0,23	13,90	

A resistência à compressão das amostras curadas por tempos distintos apresenta-se na Figura 34. Quando se utiliza 50 % (massa) de metacaulino e 50 % de cinzas volantes na composição (independentemente do teor de efluente), a resistência mecânica das amostras aumenta com o tempo de cura, sendo o aumento mais significativo quando o teor de efluente é menor, de 39,4%, e de 14,3 % quando se utiliza 12,5 % efluente. Pelo contrário, nas composições onde se utilizou 70 % (massa) de metacaulino a evolução da resistência à compressão é negativa, diminuindo significativamente para a composição contendo maior quantidade de efluente, o que sugere que os produtos geopoliméricos não são estáveis. Uma possível explicação para estes resultados reside no aumento da concentração de  $Al_2O_3$  na composição, que pode induzir elevadas resistências à compressão no 1º dia de cura, devido à existência de maior quantidade de íons de Al em solução e, portanto, propiciar a formação de um gel rico em Al. Contudo com o decorrer da reação a quantidade de íons  $Si^{4+}$  disponíveis aumenta, o que induz alterações no gel formado e pode explicar a diminuição da resistência mecânica ao fim de 28 dias de cura. Estudos anteriores demonstraram que a presença e disponibilidade dos íons  $Al^{3+}$  controlam as propriedades dos geopolímeros [40]: a diminuição das razões  $Na_2O/Al_2O_3$  e  $SiO_2/Al_2O_3$  origina produtos instáveis devido ao desequilíbrio de cargas e, em consequência, observa-se perda de resistência mecânica com o tempo de cura.

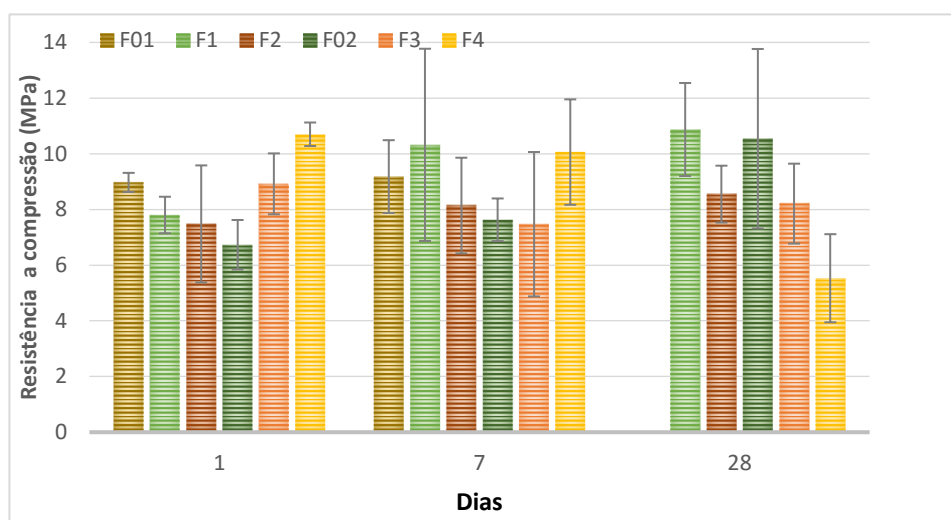


Figura 34- Evolução da resistência à compressão em função do tempo de cura de amostras FA1, FA2, FB1 e FB2.

### 4.2.3 Estudo da incorporação de *dregs* como aditivo fino às misturas geopoliméricas

Para este estudo foi selecionada a composição contendo 12,5 % de efluente, uma vez que foi a que apresentou melhor comportamento (mecânico e de durabilidade) nos estudos anteriores. A massa de *dregs* a adicionar foi calculada em relação à massa total de sólidos da mistura.

#### a) Caracterização calorimétrica das pastas geopoliméricas

A evolução da temperatura durante as primeiras 10h do processo de geopolimerização encontra-se na Figura 35, enquanto a Tabela 15 indica os valores de  $T_{max}$  e do tempo necessário para a alcançar. Com a adição de *dregs* as curvas tendem a deslocar-se para a direita, enquanto os valores de  $T_{max}$  diminuem. A diminuição de  $T_{max}$  poderá dever-se à diminuição do teor de sólidos reativos presentes, enquanto o deslocamento para a direita das curvas traduz aumento do tempo de presa das pastas.

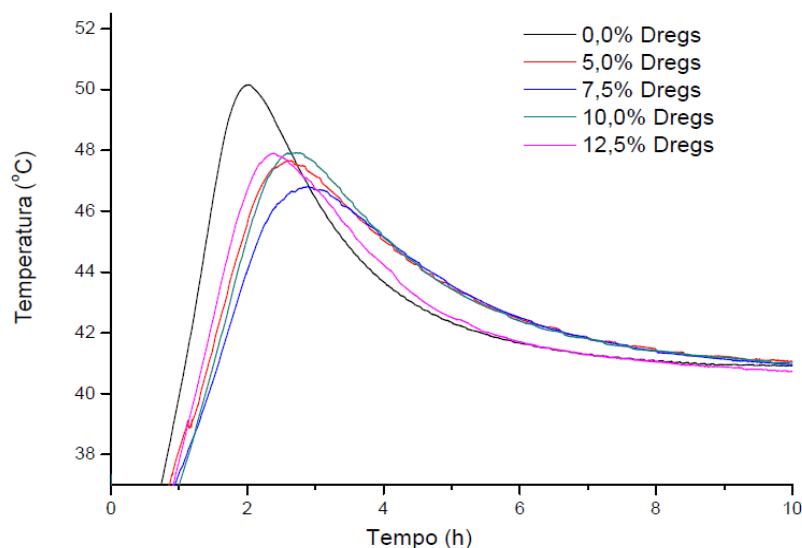


Figura 35- Influência da incorporação de *dregs* na evolução da temperatura de pastas geopoliméricas.

Tabela 15- Tempo e temperatura máxima atingida no processo de geopolimerização de misturas contendo *dregs*.

Dregs (%)	0,0	5,0	7,5	10,0	12,25
Tmax (°C)	50,16	47,67	46,81	47,93	47,90
Tempo (h)	2,02	2,64	2,89	2,70	2,39

b) Resistência à compressão, densidade aparente e absorção de água dos geopolímeros

A Figura 36 mostra os valores de resistência à compressão das amostras contendo diferentes percentagens de *dregs*. O aumento no teor deste aditivo induz diminuição da resistência das amostras. Ainda assim, a composição contendo 12,5 % de *dregs* curada durante 28 dias rompe com tensão de 8,77 MPa, valor não muito afastado do mínimo exigido para aplicações estruturais e eventualmente melhorável em estudos futuros ou por mistura de agregados na formulação de argamassas/betões.

Importa lembrar que esta amostra contém 75 % de cinzas volantes (em relação à massa de aluminossilicatos) e 12,5 % de efluente (em relação à massa de NaOH), ou seja, uma quantidade expressiva de resíduos.

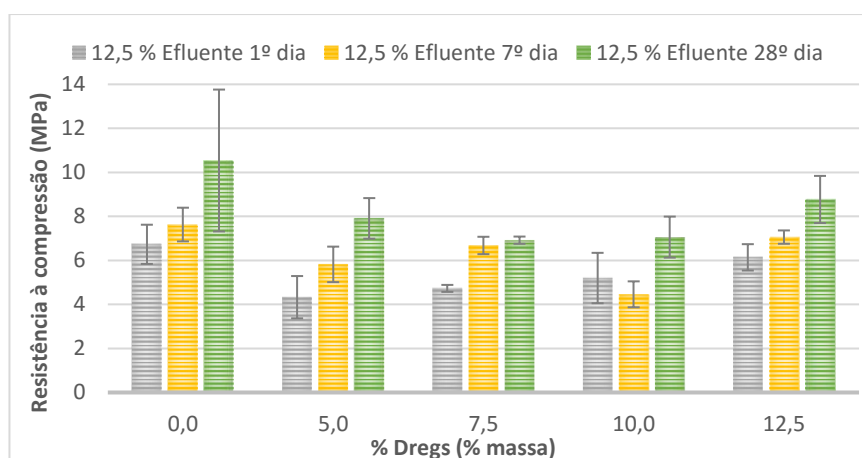


Figura 36- Evolução da resistência à compressão em função do tempo de cura dos geopolímeros contendo *dregs*.



A adição de *dregs* melhorou a compacidade das amostras, o que permitiu diminuir significativamente os valores de absorção de água (ver Tabela 16). A finura granulométrica deste resíduo responde pela diminuição de porosidade das amostras (Figura 37). A amostra contendo 12,5 % de *dregs* é a que apresenta menor percentagem de absorção de água, o que pode explicar a sua resistência à compressão mais elevada de entre as amostras preparadas.

Tabela 16- Percentagem de absorção de água das amostras contendo *dregs*.

<b>Dregs (%)</b>	<b>AA (%)</b>
<b>0,0</b>	31,00 ± 0,22
<b>5,0</b>	21,08 ± 0,14
<b>7,5</b>	19,76 ± 0,28
<b>10,0</b>	19,83 ± 3,34
<b>12,5</b>	19,76 ± 0,28

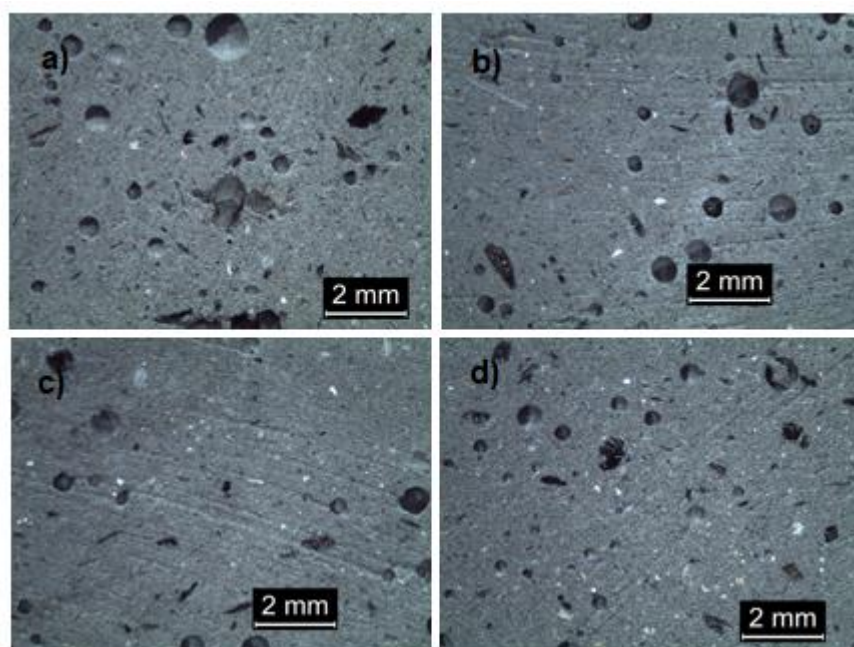


Figura 37- Micrografias óticas das amostras contendo diferentes teores de *dregs*: a) 5 %, b) 7,5 % c) 10 % e d) 12,5 %.

A Figura 38 mostra a variação da densidade aparente das amostras contendo teores distintos de *dregs* em função do tempo de cura. O uso deste aditivo fino aumenta a densidade aparente das amostras curadas durante 28 dias: de 1,17 g/cm<sup>3</sup> sem adição para 1,26 g/cm<sup>3</sup> quando se usa 12,5 % de *dregs*. Este aumento pode também dever-se ao aumento do teor de sólidos na mistura. A densidade absoluta das mesmas amostras também aumentou, de 2,23 g/cm<sup>3</sup> para 2,55 g/cm<sup>3</sup>.

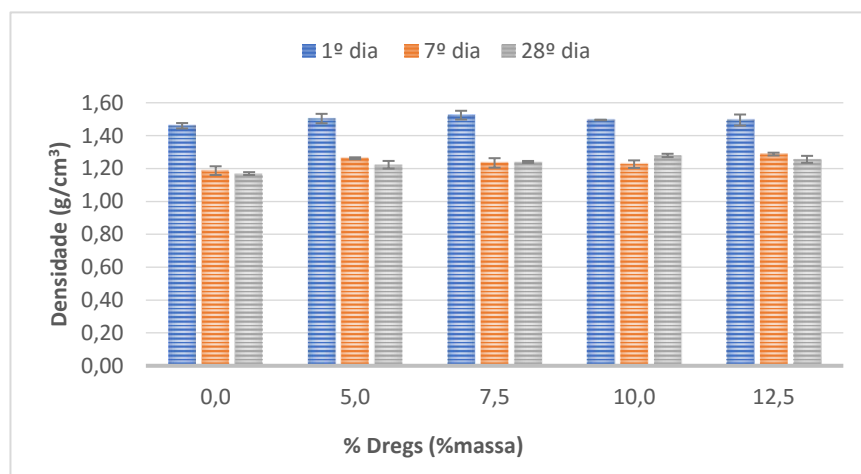


Figura 38- Variação da densidade em função do tempo de cura das amostras contendo *dregs*.

A Figura 39 apresenta o espectro de DRX das amostras contendo 12,5 % de *dregs* ao fim de 28 dias de cura. O espectro contém a banda característica dos geopolímeros (entre 20 e 38° (2θ)). O espectro mostra a presença de pirssonite, anteriormente detetada como a fase cristalina maioritária nos *dregs*.

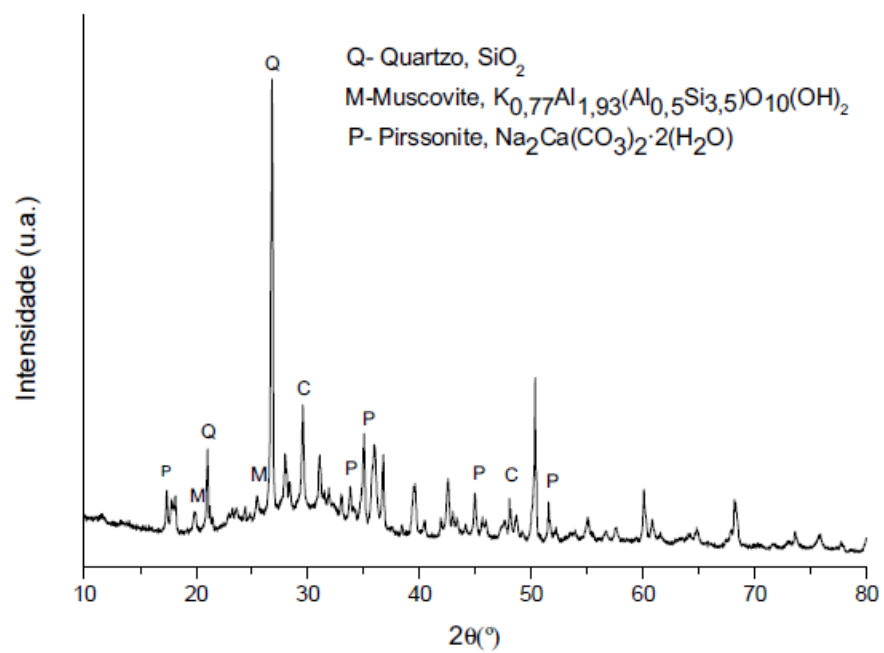


Figura 39- Espectro de DRX da amostra com 12,5% de *dregs*.

## 5 Conclusões

Neste trabalho estudou-se a viabilidade da valorização de resíduos da indústria da pasta de papel, nomeadamente cinzas volantes provenientes da queima da biomassa, *dregs* e de um efluente alcalino, na elaboração de ligantes geopoliméricos. O efluente alcalino foi utilizado como substituto parcial de um ativador comercial (NaOH), as cinzas volantes como fonte maioritária de sílica e alumina reativa, e os *dregs* como aditivo fino (*filler*).

Os resultados provam ser possível utilizar efluente alcalino como substituto parcial da solução de hidróxido de sódio. Apesar de algumas formulações terem apresentado eflorescências durante os 28 dias de cura e outras terem sofrido perdas de resistência ao 7 dia, a amostra contendo 75 % de cinzas volantes e 12,5 % de efluente exibiu resultados promissores: resistência mecânica de 10,54 MPa após 28 dias de cura. Contrariamente à água, o efluente industrial aporta iões de sódio à mistura e contribui positivamente no processo reativo. Este pressuposto foi demonstrado pelo uso de ativador industrial com menor molaridade, tendo-se obtido valores de resistência à compressão semelhantes aos de amostras sem efluente, sofrendo um decréscimo de apenas 8,71% com a substituição parcial da solução industrial por 12,5% de efluente. O decréscimo da molaridade da solução alcalina industrial evitou a formação de eflorescências.

O uso de cinzas crivadas, com granulometria inferior, permite obter misturas de superior homogeneidade e gerar amostras com superfícies mais regulares e com menor porosidade aberta. No entanto, o ganho de resistência mecânica relativamente a amostras contendo cinza tal como é gerada é modesto, pelo que não se recomenda o pré-tratamento (crivagem) do resíduo.

O uso de *dregs* como aditivo fino (*filler*) melhora a compacidade das amostras, gerando amostras mais densas e com níveis de absorção de água inferiores.

As amostras preparadas com 12,5 % de efluente, 75 % de cinzas volantes e 12,5 % de *dregs* apresentam características promissoras e trabalhabilidade

adequada. A resistência mecânica está próxima de 10 MPa, o limite que permite aplicações estruturais. As indicações obtidas sugerem que as amostras possuem estabilidade estrutural e durabilidade química. No entanto, trabalhos futuros deverão ser realizados para complementar os resultados obtidos neste estudo, em especial para aferir o comportamento a mais longo prazo.

Com este trabalho conclui-se que a geopolimerização é uma via alternativa e segura para a reciclagem de alguns dos resíduos gerados pelas empresas de celulose, alguns dos quais (ex. *dregs*) com perspectivas limitadas de incorporação em produtos comuns (cimento ou argamassa/betões comuns) e, como tal, encaminhados para aterro.

## 6 Referências

- [1] C. Sempiterno and R. Fernandes, “Agronomic valorisation of wastes generated from pulp industry,” *SCAP*, vol. 37, no. 2, pp. 232–240, 2014.
- [2] Grupo The Navigator Company, “The Navigator Company,” 2017. [Online]. Available: <http://www.thenavigatorcompany.com/>. [Accessed: 22-Jan-2017].
- [3] R. C. E. Modolo, “Valorização de resíduos do sector de pasta de papel em produtos da construção civil,” Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2006.
- [4] X. Ke, S. A. Bernal, and N. Ye, “One-part geopolymers based on thermally treated red mud/NaOH blends,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, pp. 5–11, 2015.
- [5] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, and S. K. Bhattacharyya, “Geopolymer concrete: A review of some recent developments,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, pp. 78–90, 2015.
- [6] J. L. B. Aguiar, “Materiais de construção I,” Universidade do Minho., 2007.
- [7] G. Fahim, J. Mirza, M. Ismail, and M. Warid, “Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 1229–1240, 2016.
- [8] A. Nikolov, I. Rostovsky, and H. Nugteren, “Geopolymer materials based on natural zeolite,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 6, no. March, pp. 198–205, 2017.
- [9] F. Pacheco-Torgal, J. P. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Ligantes Geopolíméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland No Contexto da Economia do Carbono.,” in *Revista da APEB*, 2005.
- [10] S. de J. F. Pinto, “Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves,” Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2005.
- [11] O. C. R. Gonçalves, “Valorização de resíduos da indústria de celulose por geopolimerização,” Universidade de Aveiro, 2014.
- [12] C. Oliveira, “Valorização de resíduos da indústria de celulose por geopolimerização,” Universidade de Aveiro, 2014.
- [13] CELPA, “Boletim Estatístico: Indústria Papeleira Portuguesa,” *Boletim Estatístico*, vol. 1, p. 98, 2015.
- [14] J. I. S. Marques, “Geopolimerização de cinzas e dregs da indústria de pasta de papel,” Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2013.
- [15] L. S. G. Fernandes, “Tratamento de efluentes da indústria de celulose por processos biológicos e químicos,” Vila Real, 2011.

- [16] D. A. dos S. Pereira, "Implementação e Validação de um Método Analítico para Determinação de Carbono Orgânico Total," Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [17] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, 2007.
- [18] J. Davidovits, "GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, pp. 1633–1656, 1991.
- [19] L. Mukund, N. Pratik, T. H. Kang, and Y. En-Hai, "Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 14, pp. 11433–11441, 2017.
- [20] A. Mehta and R. Siddique, "An overview of geopolymers derived from industrial by-products," *Constr. Build. Mater.*, vol. 127, pp. 183–198, 2016.
- [21] A. Ali, K. Azizi, Z. Man, and H. Ullah, "Effects of Parameters on the Setting Time of Fly Ash Based Geopolymers Using Taguchi Method," *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 302–307, 2016.
- [22] G. Görhan and G. Kürklü, "The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 371–377, 2014.
- [23] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang, "Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence," *Cem. Concr. Res.*, vol. 64, pp. 30–41, 2014.
- [24] N. A. A. Dias, "Geopolímeros: Contributos para a redução das eflorescências," Universidade do Minho, 2012.
- [25] T. F. R. F. da Cunha, "Desenvolvimento de geopolímeros porosos para isolamentos térmicos não tóxicos," Universidade do Minho, 2014.
- [26] M. Glid, I. Sobrados, H. Ben, J. Sanz, and A. B. H. Amara, "Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12641–12650, 2017.
- [27] A. Aboulayt, M. Riahi, M. O. Touhami, H. Hannache, M. Gomina, and R. Moussa, "Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate," *Adv. Powder Technol.*, vol. 48, no. 9, pp. 2393–2401, 2017.
- [28] Z. H. Zhang, H. J. Zhu, C. H. Zhou, and H. Wang, "Geopolymer from kaolin in China : An overview," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 31–41, 2016.
- [29] A. Wang, D. Sun, P. Hu, and X. Ren, "Experimental research on preparing geopolymeric cement with metakaolin activated by alkali activators.," *J. Hefei Univ. Tech.*, vol. 31, pp. 617–621, 2008.
- [30] N. Toniolo and A. R. Boccaccini, "Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste . A review," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 14545–14551, 2017.

- [31] U. Jamo and S. G. Abdu, "Characterization of a treated plam oil fuel ash," *Sci. World J. Vol*, vol. 10, no. 1, pp. 27–31, 2015.
- [32] A. Nazari, A. Bagheri, and S. Riahi, "Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, pp. 7395–7401, 2011.
- [33] R. M. Novais, L. H. Buruberri, G. Ascensão, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity," *J. Clean. Prod.*, vol. 119, pp. 99–107, 2016.
- [34] R. M. Novais, L. H. Buruberri, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 318, pp. 631–640, 2016.
- [35] R. M. Novais, G. Ascensão, L. H. Buruberri, L. Senff, and J. A. Labrincha, "Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers," *Mater. Des.*, vol. 108, pp. 551–559, 2016.
- [36] W. C. Wang, H. Y. Wang, and M. H. a Lo, "The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration.," *Constr. Build. Mater.*, vol. 84, p. 224–229., 2015.
- [37] J. G. S. Jaarsveld, J. S. J. Deventer, and G. C. Lukey, "The chacterisation of source materials in fly ash-based geopolymers," *Mater. Lett.*, pp. 1272–1280, 2003.
- [38] B. Mason, *Principles of geochemistry*, New York: 1966.
- [39] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of water in the synthesis of calcinated kaolin- based geopolymer," *Appl. Clay Sci*, vol. 43, pp. 218–223, 2009.
- [40] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. van Deventer, "Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5199–5208, 2010.